日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2002年11月25日

出 願 番 号

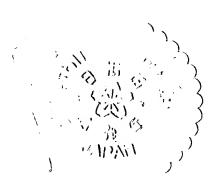
特願2002-340384

Application Number: [ST. 10/C]:

[JP2002-340384]

出 願 人
Applicant(s):

株式会社リコー



特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年 8月21日





【書類名】

特許願

【整理番号】

0207490

【提出日】

平成14年11月25日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

CO9D 11/00

【発明の名称】

半導体素子、ハンダボール転写シート、インクジェット

方式によるバンプ形成方法及びインク組成物

【請求項の数】

20

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】

有田 均

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】

小島 明夫

【特許出願人】

【識別番号】

000006747

【氏名又は名称】

株式会社リコー

【代表者】

桜井 正光

【代理人】

【識別番号】

100105681

【弁理士】

【氏名又は名称】

武井 秀彦

【手数料の表示】

【納付方法】

予納

【予納台帳番号】

039653

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

ページ: 2/E

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9808993

【プルーフの要否】 要



【発明の名称】 半導体素子、ハンダボール転写シート、インクジェット方式に よるバンプ形成方法及びインク組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 バンプ形成対象物表面の複数のバンプ形成位置にそれぞれバンプを形成するバンプ形成方法にて、基材の一面に、前記バンプ形成対象物の各前記バンプ形成位置にそれぞれ対応させてハンダボールを配置する第1の工程と、インクジェット方式により前記バンプ形成対象物の各前記バンプ形成位置上に導電性接着剤を供給する第2の工程と、各前記ハンダボールとそれぞれ対応する前記バンプ形成位置とを前記導電性接着剤を介して当接させるように前記基材と前記バンプ形成対象物とを突き合わせ、各前記ハンダボールとそれぞれ対応する前記バンプ形成位置とを位置決めする第3の工程と、前記導電性接着剤を固化させることにより、各前記ハンダボールをそれぞれ対応する前記バンプ形成位置に固着させる第4の工程と、前記バンプ形成対象物の各前記バンプ形成位置にそれぞれ固着させ得られたバンプから、前記基材を引き離す第5の工程とを備えることを特徴とするバンプ形成方法により形成されたバンプ径30μm以下であることを特徴とする半導体素子。

【請求項2】 バンプ径が 1μ m以下であることを特徴とする請求項1に記載の半導体素子。

【請求項3】 所定の基材と、前記基材の一面の所定位置に配置された請求項1又は3に記載のバンプを備えることを特徴とするハンダボール転写シート。

【請求項4】 所定の基材と、前記基材の一面の所定位置に配置されたバンプと、前記バンプ上に供給された導電性接着剤とを備えることを特徴とする請求項3に記載のハンダボール転写シート。

【請求項5】 バンプ形成対象物表面の複数のバンプ形成位置にそれぞれバンプを形成するバンプ形成方法にて、基材の一面に、前記バンプ形成対象物の各前記バンプ形成位置にそれぞれ対応させてバンダボールを配置する第1の工程と、インクジェット方式により前記バンプ形成対象物の各前記バンプ形成位置上に導電性接着剤を供給する第2の工程と、各前記ハンダボールとそれぞれ対応する

2/

前記バンプ形成位置とを前記導電性接着剤を介して当接させるように前記基材と前記バンプ形成対象物とを突き合わせ、各前記ハンダボールとそれぞれ対応する前記バンプ形成位置とを位置決めする第3の工程と、前記導電性接着剤を固化させることにより、各前記ハンダボールをそれぞれ対応する前記バンプ形成位置に固着させる第4の工程と、前記バンプ形成対象物の各前記バンプ形成位置にそれぞれ固着させ得られたバンプから、前記基材を引き離す第5の工程とを備えることを特徴とするバンプ形成方法。

【請求項6】 半導体ウェーハと基板を加熱した状態で、半導体ウェーハ上 の電極部と基板上のハンダボールをアライメント装置にて位置合わせを行ない、 半導体ウェーハと基板をマウントし、ハンダボールを電極に一括転写させること を特徴とする請求項5に記載のバンプ形成方法。

【請求項7】 半導体素子の外部電極パッド上に、導電性接着層をインクジェット方式により形成し、かつインクジェット方式に用いられ導電性材料を構成するインク組成物が、インク組成物を製造する工程の少なくとも一部に超臨界流体もしくは亜臨界流体中で行なわれる工程が含まれる製造工程で製造されたインク組成物であることを特徴とする請求項5又は6に記載のバンプ形成方法。

【請求項8】 半導体素子の外部電極パッド上に、導電性接着層をインクジェット方式により形成し、かつインクジェット方式に用いられ導電性材料を構成するインク組成物が、少なくとも導電性材料、有機溶剤、湿潤剤を含有することを特徴とする請求項5乃至7の何れかに記載のバンプ形成方法。

【請求項9】 前記導電性材料が、金微粒子、銀微粒子、銅微粒子、導電性カーボン微粒子、導電性樹脂、異方性導電樹脂、はんだ微粒子、In微粒子から選ばれることを特徴とする請求項5乃至8の何れかに記載のバンプ形成方法。

【請求項10】 前記導電性材料を構成するインク組成物の粘度が $1\sim20$ m P a · s 、表面張力が $20\sim70$ m N / m、インクジェットヘッドのノズル面を構成する材料に対する接触角が $30\sim170^\circ$ であることを特徴とする請求項 5 乃至 9 の何れかに記載のバンプ形成方法。

【請求項11】 前記導電性材料を構成するインク組成物のうち少なくとも 一つのインク組成物の固形分濃度が 0.01~10.0wt%であることを特徴

とする請求項5乃至10の何れかに記載のバンプ形成方法。

【請求項12】 前記導電性材料を構成するインク組成物のうち少なくとも一つのインク組成物の蒸気圧が0.001~50mmHg(室温)の少なくとも一種の溶媒を含むことを特徴とする請求項5乃至11の何れかに記載のバンプ形成方法。

【請求項13】 請求項5乃至12の何れかに記載のバンプ形成方法にてバンプを形成することを特徴とする形成装置。

【請求項14】 所定面に形成された単数または複数の各電極上にそれぞれバンプを有する半導体装置であって、各前記電極とそれぞれ対応するバンプとが導電性接着剤によって固着されてなることを特徴とする半導体装置。

【請求項15】 前記導電性材料を構成するインク組成物の少なくとも一つのインク組成物が、インク組成物を製造する工程の少なくとも一部に超臨界流体もしくは亜臨界流体中で行なわれる工程が含まれる製造工程で製造されたことを特徴とするインク組成物。

【請求項16】 前記導電性材料を構成するインク組成物が、少なくとも導電性材料、有機溶剤、湿潤剤を含有することを特徴とする請求項16に記載のインク組成物。

【請求項17】 前記導電性材料が、金微粒子、銀微粒子、銅微粒子、導電性カーボン微粒子、導電性樹脂、異方性導電樹脂、はんだ微粒子、In微粒子から選ばれることを特徴とする請求項15又は16に記載のインク組成物。

【請求項18】 前記導電性材料を構成するインク組成物のうち少なくとも一つのインク組成物の粘度が $1\sim20\,\mathrm{mPa\cdot s}$ 、表面張力が $20\sim70\,\mathrm{mN}/\mathrm{m}$ 、インクジェットヘッドのノズル面を構成する材料に対する接触角が $30\sim170^\circ$ であることを特徴とする請求項15乃至17の何れかに記載のインク組成物。

【請求項19】 前記導電性材料を構成するインク組成物のうち少なくとも一つのインク組成物の固形分濃度が $0.01\sim10.0$ wt%であることを特徴とする請求項15乃至18の何れかに記載のインク組成物。

【請求項20】 前記導電性材料を構成するインク組成物のうち少なくとも

一つのインク組成物の蒸気圧が $0.001\sim50$ mmHg(室温)の少なくとも一種の溶媒を含むことを特徴とする請求項15乃至19の何れかに記載のインク組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット方式によるバンプ形成方法、バンプ形成用インク組成物、ハンダボール転写シートおよび半導体装置に関し、詳しくはバンプ形成対象物に形成された複数のバンプ形成位置上に突起電極(いわゆる、バンプ)を形成する際のバンプ形成方法、当該バンプを形成する際に用いるバンプ形成用インク組成物およびハンダボール転写シート、およびバンプが形成されてなる半導体装置に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

近年の半導体装置は高集積化が進み、LSIの入出力端子数が多くなってリードピン等による実装が困難となってきている。このため、ピンの代わりにハンダボールをプリント配線板との接続に用いるパッケージング技術として、いわゆるBGA(Ball Grid Array)が用いられるようになっている。

また、更なる小型化を進めるために、パッケージサイズを半導体チップの大きさに限りなく近づけて、一層の小型化、高密度化を実現するCSP (Chip Size Package)と称されるパッケージ形態が開発されてきている。

このCSPには、半導体チップのパッド開口面側を実装基板に向けて接続するいわゆるフリップチップ実装技術が注目を集めており、活発に研究がなされている。

[0003]

フリップチップ実装技術においては、基板との接続を行なうためのバンプをチップ上に形成する必要があるが、このバンプとしてハンダボールを使用する方式がある。このバンプ形成の方法として、個々の半導体チップに分割(ダイシング)する前の段階のシリコンウェーハの状態で、多量のハンダボールバンプをウェ

ーハ上の全チップに一括形成する方法が注目されてきている。

かかるシリコンウェーハ上に配した電極にハンダバンプを一括かつ低コストで 形成する技術として、(1)スクリーン印刷にてウェーハ内に配置した電極部に クリーム状のハンダ材料を印刷して、その後クリーム状のハンダ材料を加熱熔融 させることにより形成する方法や、(2)シリコン基板に菱形のパターンによる 異方性エッチング法によりくさび形の凹部を形成し、この凹部にハンダペースト を充填し加熱してハンダボールを形成し、そのハンダボールを半導体パッケージ や半導体電極に転写することで、ウェーハ単位で一括してハンダバンプを形成す る技術が知られている(例えば、特許文献1参照)。

[0004]

また、この種のバンプ形成方法においては、バンプ形成対象物として、例えば IC (Integrated Circuit)チップに応じた回路(以下、これをIC回路と呼ぶ)が複数形成されたウェーハでは、以下の手順により各IC 回路に形成された複数の外部電極 (パッド)上にそれぞれバンプを形成するようになされている。

すなわち、まずウェーハの一面に形成された各IC回路のアルミニウム等でなる各パッドの周端部をパッシベーション膜で覆い電気的に保護する。次いで、ウェーハの一面にポジ型またはネガ型のフォトレジスト膜を積層形成し、当該フォトレジスト膜を各パッドに応じて露光した後、現像して各パッドを露出させる。続いて、ウェーハをスパッタ装置に装填し、スパッタ法によって当該ウェーハの一面にパッドとバンプとの密着性を向上し得るBLM(Bal1 Limiting Metal)膜層を積層形成する。

なお、このBLM膜層は、クロム(Cr)等でなる接着層と銅(Cu)等でなるバリアメタル層(またはバリアー層)とが順次積層形成されてなり、中間金属層またはCr/Cu/Auとも呼ばれている。

[0005]

この後、ウェーハの一面に形成されたフォトレジスト膜を剥離すると共に、当該フォトレジスト膜上に積層形成されたBLM膜層を除去する。これにより、ウェーハの各パッド上にはそれぞれBLM膜層が積層形成される。

次いで、ウェーハの一面に再びフォトレジスト膜を積層形成し、当該フォトレジスト膜を各BLM膜層に応じて露光した後、現像して各BLM膜層を露出させる。この後、メッキ法、蒸着法または印刷法(印刷法の場合には、フォトレジスト膜に代えて各BLM膜層にそれぞれ応じた開口部を有するメタルマスクを用いる)の手法によってウェーハの一面にバンプ材料を積層形成する。この後、ウェーハの一面に積層形成されたフォトレジスト膜を剥離すると共に、当該フォトレジスト膜上に積層形成されたバンプ材料を除去する。これにより、各BLM膜層上にはそれぞれバンプ材料が積層形成される。

なお、このバンプ材料は、鉛および錫が順次積層形成されてなり、当該バンプ 材料の重量全体を100[%]とした場合、鉛の重量が90~98[%]の任意 の割合となるように予め選定されていると共に、錫の重量が鉛の重量に応じて1 0~2[%]の任意の割合となるように予め選定されている。

[0006]

続いて、ウェーハの一面に所定の塗布手段によってフラックスを塗布する。この後、リフロー炉内の窒素雰囲気中においてウェーハを所定の温度で加熱し、バンプ材料の鉛および錫を溶融させることにより、これら鉛と錫とを合成させてはんだを形成する。このときはんだは、溶融された状態における表面張力とフラックスの作用とによって球状にまとまる。かくしてウェーハに形成された各IC回路の各パッド上にそれぞれBLM膜層を介して球形状のはんだからなるバンプを形成し得る。

[0007]

ところで、このようなバンプ形成方法においては、まず、ウエハの各パッド上にそれぞれBLM膜層を積層形成する場合(以下、これをBLM膜層形成工程と呼ぶ)には、上述したようにフォトレジスト膜の形成工程及び当該フォトレジスト膜の剥離工程が必要である。また、スパッタ装置に1回で装填し得るウエハは3~5枚程度である。このため、BLM膜層形成工程では、当該工程が煩雑になり多大な作業時間が必要となる問題があった。

また、フォトレジスト膜の剥離工程においては、フォトレジスト膜と共に、ウエハの一面に積層形成されたBLM膜層の重量全体に対する99%以上のBLM

膜層が除去されている。したがって、ウエハの一面に積層形成されたBLM膜層に用いられている複数種類の金属材料のそのほとんどを無駄にしており、コストが増大する問題があった。

[0008]

さらに、BLM膜層に用いられているクロムは、人体に有害な金属材料である。また、ウエハの一面からフォトレジスト膜を剥離する場合、人体に有害な強アルカリ溶液及び有機溶剤が用いられている。このため、BLM膜層形成工程では、作業者が安全に作業し得る作業環境、及び何らかの設備が必要になると共に、強アルカリ溶液及び有機溶剤の廃液を安全に処理し得る廃液処理設備が必要となり、設備が煩雑になる問題があった。

さらに、フォトレジスト膜の剥離工程において、当該フォトレジスト膜が完全に剥離されずにパッシベーション膜上に僅かに残る場合がある。このように、パッシベーション膜上フォトレジスト膜が残った状態において、この後各BLM膜層上にそれぞれバンプ材料を形成し、これら各バンプ材料を加熱溶融すると、当該残ったフォトレジストがパッシベーション膜上に焦げつく問題があった。

[0009]

一方、このバンプ形成方法においては、各BLM膜層上にそれぞれバンプ材料を積層形成する場合(以下、これをバンプ材料形成工程と呼ぶ)には、上述したBLM膜層形成工程の場合と同様に、フォトレジスト膜(又は、メタルマスク)の形成工程及び当該フォトレジスト膜(又はメタルマスク)の剥離工程が必要である。したがって、バンプ材料形成工程では工程が煩雑になる問題があった。

また、バンプ材料形成工程のフォトレジスト膜(又は、メタルマスク)の剥離 工程においては、上述したBLM膜層形成工程の場合と同様に、フォトレジスト 膜と共に、ウエハの一面に積層形成されたバンプ材料の重量全体に対する99% 以上のバンプ材料が除去される。このため、ウエハの一面に積層形成されたバン プ材料(すなわち、鉛及び錫)のほとんどを無駄にしており、コストが増大する 問題があった。

さらに、バンプ材料形成工程のフォトレジスト膜の剥離工程において、当該フォトレジスト膜が完全に剥離されずにパッシベーション膜上に僅かに残る場合が

ある。このように、パッシベーション膜上にフォトレジスト膜が残った状態でバンプ材料を加熱溶融すると、当該残ったフォトレジストがパッシベーション膜上に焦げつく問題があった。

[0010]

ところで、バンプ材料形成工程においてメッキ法を適用した場合には、ウエハのメッキ処理において人体に有害な酸溶液、アルカリ溶液及び有機溶剤等が用いられている。したがって、この場合にも作業者が安全に作業し得る作業環境及び何らかの設備が必要になると共に、酸溶液、アルカリ溶液及び有機溶剤等の廃液を安全に処理する廃液処理設備が必要となり、バンプ材料形成工程の設備が煩雑になる問題があった。

[0011]

また、このバンプ材料形成工程においては、ウエハをメッキ処理する場合、当該ウエハの一面に予め形成されたフォトレジスト膜による凹凸が形成されている。ところが、このメッキ処理ではメッキ電流の分布がウエハの一面の形状に左右され、当該メッキ電流が不均一になる場合がある。したがって、このメッキ処理においては、ウエハの一面にバンプ材料の鉛と錫とをそれぞれ所定の厚さとなるように形成することが困難となり、このバンプ材料の鉛と錫との配合量にばらつきが生じることになる。

このため、このようにしてBLM膜層上に形成されたバンプ材料にフラックスを塗布して加熱溶融すると、溶融した鉛と錫が不均一に合成され、形成されたバンプの内部に気泡欠陥(以下、これをボイドと呼ぶ)やクラックが生じる問題があった。また、大きさの異なるバンプが形成されたり、歪な形状でなるバンプ(以下、これを異形バンプと呼ぶ)が形成されると共に、パッシベーション膜上に飛散したバンプ(以下、これを飛散バンプと呼ぶ)が形成され、隣り合うバンプ同志が接触する等してブリッジが発生する問題があった。

[0012]

一方、バンプ材料形成工程において蒸着法を適用した場合には、蒸着装置に1 回で装填し得るウエハは3~5枚程度である。このため、複数のウエハに対して BLM膜層上にバンプ材料を積層形成するには、多大な時間が必要になる問題が あった。また、この蒸着装置においては、蒸着源(鉛及び錫)に対してウエハの 一面が傾斜して装填される等のように当該蒸着装置の構造上の種々の問題に起因 して、ウエハの一面にバンプ材料の鉛と錫とをそれぞれ所定の厚さとなるように 形成することが困難となる場合がある。

このため、上述したメッキ処理の場合と同様に、バンプ材料の鉛と錫との配合量にばらつきが生じ、このようにしてBLM膜層上に形成されたバンプ材料を加熱溶融してバンプを形成すると、溶融した鉛と錫が不均一に合成され、当該バンプの内部にボイドやクラックが生じる問題があった。また、大きさの異なるバンプが形成されたり、異形バンプが形成されると共に、パッシベーション膜上に飛散バンプが形成され、隣り合うバンプ同志が接触する等してブリッジが発生する問題があった。

[0013]

さらに、バンプ材料形成工程において印刷法を適用した場合には、各BLM膜層にそれぞれ応じた開口部を有するメタルマスクを介してスキージによってこれら各BLM膜層上にそれぞれクリームはんだを印刷する。ところが、この印刷法においては、スキージとメタルマスクとの間隔が不均一になること等により、当該メタルマスクの開口部を介して各BLM膜層上にそれぞれ印刷されるクリームはんだの量(印刷精度)がばらつく問題があった。このため、この印刷法においてはクリームはんだの印刷精度に対する信頼性が低下する問題があった。また、クリームはんだのばらつきにより、大きさの異なるバンプが形成されたり、異形バンプが形成され、隣り合うバンプ同志が接触する等してブリッジが発生する問題があった。

[0014]

ところで、このバンプ形成方法においては、ウエハの各パッド上にそれぞれバンプを形成した後、種々の有機溶剤を用いてウエハの一面に残存するフラックスを洗浄するようになされている。このため、この洗浄工程においても、作業者が安全に作業し得る作業環境及び何らかの設備が必要になると共に、これら種々の有機溶剤の廃液を安全に処理し得る廃液処理設備が必要となり、当該洗浄工程の設備が煩雑になる問題があった。

[0015]

以上のように従来のバンプ形成方法においては、複数の工程からなり、どれか 一つの工程において不良が発生すると、それ以前の工程が全て無駄になる。した がって、このバンプ形成方法においては、後工程になるほど不良が発生した場合 の損害が大きくなる問題があった。

$[0\ 0\ 1\ 6]$

以上説明したような問題を解決するために、バンプ形成対象物表面の複数のバンプ形成位置にそれぞれバンプを形成するバンプ形成方法において、基材の一面に上記バンプ形成対象物の各上記バンプ形成位置にそれぞれ対応させてバンプを配置する第1の工程と、各上記バンプ上及び又は上記バンプ形成対象物の各上記バンプ形成位置上に導電性接着剤を供給する第2の工程と、各上記バンプとそれぞれ対応する上記バンプ形成位置とを上記導電性接着剤を介して当接させるように上記基材と上記バンプ形成位置とを上記導電性接着剤を介して当接させるように上記基材と上記バンプ形成対象物とを突き合わせ、各上記バンプとそれぞれ対応する上記バンプ形成位置とを位置決めする第3の工程と、上記導電性接着剤を固化させることにより、各上記バンプをそれぞれ対応する上記バンプ形成位置に固着させる第4の工程と、上記バンプ形成対象物の各上記バンプ形成位置にそれぞれ固着された上記バンプから、上記基材を引き離す第5の工程とを具えることを特徴とするバンプ形成方法が提案され、バンプの形成工程を短縮できることが確認されている(例えば、特許文献2参照)。

[0017]

また、はんだバンプ作成に用いるフラックス材料として、少なくともロジン、活性剤、溶剤を含有し、天然ロジンと、水添ロジンと、前記天然ロジン及び前記水添ロジンの総重量に対して1%ないし99%の任意の割合で配合される溶質と、所定温度で活性化する活性剤と、前記天然ロジンと、前記水添ロジンと、前記溶質と、前記活性剤とを溶解させる溶剤とを具えるものを用いることが提案され、このフラックス材料を用いて作製されたはんだバンプは、表面が滑らかな光沢を有し、理想に近い球状形状を有し、内部にボイドやクラックのないもので、また作製過程ではんだ合金の飛散が生じないなどの効果があることが確認されている(例えば、特許文献3参照)。

[0018]

また、作製されたはんだバンプが、表面光沢性、表面性および形状が良好であり、また作製過程ではんだ合金の飛散が生じないなどの効果をもたらすような、はんだバンプ作成用フラックス材料として、少なくともロジン、活性剤および溶剤を含有し、該活性剤として $100 \, \mathbb{C} \sim 300 \, \mathbb{C}$ の温度範囲で分解昇華する成分と $350 \, \mathbb{C} \sim 400 \, \mathbb{C}$ の温度範囲で分解活性化する成分を含むものを用いることが提案されている(例えば、特許文献 $4 \, \text{参照}$)。

[0019]

しかしながら、このように改良されたフラックスを用いた場合にも生じる問題として、通常バンプ形成方法においては、ウエハの各パッド上にそれぞれバンプを形成した後、種々の有機溶剤を用いてウエハの一面に残存するフラックスを洗浄するようになされている。このため、この洗浄工程においても、作業者が安全に作業し得る作業環境及び何らかの設備が必要になると共に、これら種々の有機溶剤の廃液を安全に処理し得る廃棄処理設備が必要となり、当該洗浄工程の設備が煩雑になる問題がある。

[0020]

さらに、特に従来のバンプ形成方法が有する基本的な問題として、形成されるはんだバンプの径は 50μ m前後の大きさのものになり、より小さな径のもの、例えば 10μ m以下さらには 1μ m以下の径のはんだバンプの出現が近年期待されているが、その提案がないままに今日に至っているのが実状である。

しかし、バンプ形成用材料のはんだ材料や導電性材料に超臨界流体工程が用いられ、超微細化された微粒子が安定してインク中に存在しインクジェットインク としての機能を有するインクは未だ提案されていないのが現状である。

[0021]

前記した技術は、いずれもファインピッチに並んだハンダバンプを形成することができるものである。

しかしながら、前記(1)のスクリーン印刷法は、例えば、クリーム状のハンダ材料を数十から百数十μm厚のメタルマスクを用いて印刷するものである。したがって、この方法を、例えば、150μmピッチで電極が配置されたファイン

ピッチなハンダバンプの製造に適用してクリーム状のハンダ材料を印刷する場合、パターン中心部付近のクリーム状のハンダ材料は転写されるが、メタルマスク付近のクリーム状のハンダ材料は、メタルマスク端面に付着してしまうことが多い。そのため、ハンダがウェーハに転写されずに残り、クリーム状のハンダ材料の転写量がばらつき、精度の良いハンダボールの転写がされない場合があった。また、この転写は、メタルマスクの膜厚/パターン開口径の値(アスペクト比)が高くなるほど困難になる。

したがって、シリコンチップ上にファインピッチに電極配列がなされている場合、信頼性のあるハンダバンプを製造するためにバンプ高さを確保しようとしても、メタルマスクが高アスペクトなものとなって精度良い印刷が難しかった。

[0022]

一方、前記(2)の特許文献1に記載の方法によれば、シリコンの結晶方向を利用して、シリコン基板にクリーム状のハンダ材料を埋め込むための凹部(開口部)を形成する。この方法によれば、ハンダバンプの大きさは凹部の容量で定められる。

しかし、この凹部はくさび形に、深さ方向に斜め45度にパターニングを行なうことにより形成されており、シリコンの結晶方向に制限を受けるので、深さ方向の凹部容量を確保する点に問題があった。即ち、ハンダボールの径を大きく、バンプ高さを大きくして、高信頼なハンダボールを得るためには、凹部入り口の開口面積を確保する必要があり、シリコンチップ(半導体ウェーハ)上にファインピッチな電極配列がなされていた場合、くさび形の容量の関係で目的のハンダボール径が得られないことがあった。

[0023]

ところでこのようなバンプ形成方法においては、これまでの方法では、まず、ウェーハの各パッド上にそれぞれBLM膜層を積層形成する場合(以下、これをBLM膜層形成工程と呼ぶ)には、上述したようにフォトレジスト膜の形成工程および当該フォトレジスト膜の剥離工程が必要である。また、スパッタ装置に1回で装填し得るウェーハは3~5枚程度である。このため、BLM膜層形成工程では、当該工程が煩雑になり多大な作業時間が必要となる問題があった。

また、フォトレジスト膜の剥離工程においては、フォトレジスト膜と共に、ウェーハの一面に積層形成されたBLM膜層の重量全体に対する99 [%]以上のBLM膜層が除去されている。したがって、ウェーハの一面に積層形成されたBLM膜層に用いられている複数種類の金属材料のそのほとんどを無駄にしており、コストが増大する問題があった。

[0024]

さらに、BLM膜層に用いられているクロムは、人体に有害な金属材料である。また、ウェーハの一面からフォトレジスト膜を剥離する場合、人体に有害な強アルカリ溶液および有機溶剤が用いられている。このため、BLM膜層形成工程では、作業者が安全に作業し得る作業環境および何らかの設備が必要になると共に、強アルカリ溶液および有機溶剤の廃液を安全に処理し得る廃液処理設備が必要となり、設備が煩雑になる問題があった。

さらに、フォトレジスト膜の剥離工程において、当該フォトレジスト膜が完全に剥離されずにパッシベーション膜上に僅かに残る場合がある。このように、パッシベーション膜上フォトレジスト膜が残った状態において、この後各BLM膜層上にそれぞれバンプ材料を形成し、これら各バンプ材料をリフローすると、当該残ったフォトレジストがパッシベーション膜上に焦げつく問題があった。

[0025]

一方、このバンプ形成方法においては、各BLM膜層上にそれぞれバンプ材料 を積層形成する場合(以下、これをバンプ材料形成工程と呼ぶ)には、上述した BLM膜層形成工程の場合と同様に、フォトレジスト膜(または、メタルマスク) の形成工程および当該フォトレジスト膜(または、メタルマスク)の剥離工程 が必要である。したがって、バンプ材料形成工程では工程が煩雑になる問題があった。

[0026]

また、バンプ材料形成工程のフォトレジスト膜(または、メタルマスク)の剥離工程においては、上述したBLM膜層形成工程の場合と同様に、フォトレジスト膜と共に、ウェーハの一面に積層形成されたバンプ材料の重量全体に対する99 [%]以上のバンプ材料が除去される。このため、ウェーハの一面に積層形成

されたバンプ材料(すなわち、鉛および錫)のそのほとんどを無駄にしており、 コストが増大する問題があった。

さらに、バンプ材料形成工程のフォトレジスト膜の剥離工程において、当該フォトレジスト膜が完全に剥離されずにパッシベーション膜上に僅かに残る場合がある。このように、パッシベーション膜上にフォトレジスト膜が残った状態でバンプ材料をリフローすると、当該残ったフォトレジストがパッシベーション膜上に焦げつく問題があった。

[0027]

ところで、バンプ材料形成工程においてメッキ法を適用した場合には、ウェーハのメッキ処理において人体に有害な酸溶液、アルカリ溶液および有機溶剤等が用いられている。したがって、この場合にも作業者が安全に作業し得る作業環境および何らかの設備が必要になると共に、酸溶液、アルカリ溶液および有機溶剤等の廃液を安全に処理する廃液処理設備が必要となり、バンプ材料形成工程の設備が煩雑になる問題があった。

[0028]

また、このバンプ材料形成工程においては、ウェーハをメッキ処理する場合、 当該ウェーハの一面に予め形成されたフォトレジスト膜による凹凸が形成されて いる。ところが、このメッキ処理ではメッキ電流の分布がウェーハの一面の形状 に左右され、当該メッキ電流が不均一になる場合がある。したがって、このメッ キ処理においては、ウェーハの一面にバンプ材料の鉛と錫とをそれぞれ所定の厚 さとなるように形成することが困難となり、このバンプ材料の鉛と錫との配合量 にばらつきが生じることになる。

このため、このようにしてBLM膜層上に形成されたバンプ材料にフラックスを塗布してリフローすると、溶融した鉛と錫が不均一に合成され、形成されたバンプの内部に気泡欠陥(以下、これをボイドと呼ぶ)やクラックが生じる問題があった。また、大きさの異なるバンプが形成されたり、歪な形状でなるバンプ(以下、これを異形バンプと呼ぶ)が形成されると共に、パッシベーション膜上に飛散したバンプ(以下、これを飛散バンプと呼ぶ)が形成され、隣り合うバンプ同士が接触する等してブリッジが発生する問題があった。

[0029]

一方、バンプ材料形成工程において蒸着法を適用した場合には、蒸着装置に1回で装填し得るウェーハは3~5枚程度である。このため、複数のウェーハに対してBLM膜層上にバンプ材料を積層形成するには、多大な時間が必要になる問題があった。また、この蒸着装置においては、蒸着源(鉛および錫)に対してウェーハの一面が傾斜して装填される等のように当該蒸着装置の構造上の種々の問題に起因して、ウェーハの一面にバンプ材料の鉛と錫とをそれぞれ所定の厚さとなるように形成することが困難となる場合がある。

このため、上述したメッキ処理の場合と同様に、バンプ材料の鉛と錫との配合量にばらつきが生じ、このようにしてBLM膜層上に形成されたバンプ材料をリフローしてバンプを形成すると、溶融した鉛と錫が不均一に合成され、当該バンプの内部にボイドやクラックが生じる問題があった。また、大きさの異なるバンプが形成されたり、異形バンプが形成される共に、パッシベーション膜上に飛散バンプが形成され、隣り合うバンプ同士が接触する等してブリッジが発生する問題があった。

[0030]

さらに、バンプ材料形成工程において印刷法を適用した場合には、先に述べたと同様に、各BLM膜層にそれぞれ応じた開口部を有するメタルマスクを介してスキージによってこれら各BLM膜層上にそれぞれクリームはんだを印刷する。ところが、この印刷法においては、スキージとメタルマスクとの間隔が不均一になること等により、当該メタルマスクの開口部を介して各BLM膜層上にそれぞれ印刷されるクリームはんだの量(印刷精度)がばらつく問題があった。このため、この印刷法においてはクリームはんだの印刷精度に対する信頼性が低下する問題があった。また、クリームはんだのばらつきにより、大きさの異なるバンプが形成されたり、異形バンプが形成され、隣り合うバンプ同士が接触する等してブリッジが発生する問題があった。

[0031]

ところで、このバンプ形成方法においては、ウェーハの各パッド上にそれぞれ バンプを形成した後、種々の有機溶剤を用いてウェーハの一面に残存するフラッ クスを洗浄するようになされている。このため、この洗浄工程においても、作業者が安全に作業し得る作業環境および何らかの設備が必要になると共に、これら種々の有機溶剤の廃液を安全に処理し得る廃液処理設備が必要となり、当該洗浄工程の設備が煩雑になる問題があった。

[0032]

以上のように従来のバンプ形成方法においては、複数の工程からなり、どれか 一つの工程において不良が発生すると、それ以前の工程が全て無駄になる。した がって、このバンプ形成方法においては、後工程になるほど不良が発生した場合 の損害が大きくなる問題があった。

また、従来のバンプ形成方法では、バンプ径は 50μ m前後の大きさのバンプが多く作られてきた。 30μ m以下さらには 1μ m径以下のバンプは作成が不可能であった。

[0033]

【特許文献1】

特開平9-36118号公報(請求項1、第3頁左欄第10行目~第 26行目)

【特許文献2】

特開平9-205095号公報(請求項1、第4頁左欄第44行目~ 右欄第7行目)

【特許文献3】

特開平9-10988 (請求項1、第3頁右欄第13行目~第6頁右欄第18行目)

【特許文献4】

特開平8-155675号公報(請求項1、第4頁右欄第33行目~ 第5頁第19行目)

[0034]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、第1に、バンプの形成工程における作業工程・作業時間を大幅に短縮し、ファインピッチに

配列された高信頼性のハンダバンプを低コストで形成でき、歩留まりを大幅に改善し得るインクジェット方式によるバンプ形成方法、バンプ形成用インク組成物、ハンダボール転写シートおよび半導体装置を提供することにある。

また別の目的は、バンプの大きさとして、これまでの数十 μ mから、数 μ m(十分の一)、コンマ数 μ m(百分の一)以下の大きさのバンプ形成も可能とし得、半導体チップの一層の小型化を可能とし得るインクジェット方式によるバンプ形成方法、バンプ形成用インク組成物、ハンダボール転写シートおよび半導体装置を提供することにある。

またさらに別の目的は、はんだバンプに期待される機能を充分に満足して、バンプの形成工程における作業時間を大幅に短縮でき、しかも従来形成が不可能であった小さな径のはんだバンプを形成する方法、およびそれに用いる導電性接着層形成用インク組成物を提供することである。

[0035]

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上述の課題を解決するために本発明者等が鋭意検討した結果、 半導体素子の外部電極パッド上に、導電性接着層をインクジェット方式によって 形成することが有効であることを確認した。

さらに、導電性接着層形成用のインクジェットインク組成物を製造する工程に 超臨界流体もしくは亜臨界流体中で行なわれる工程を用いることによりこれまで 不可能と考えられていた30 nm以下の粒径の揃った超微粒子を安定して含有す るインク組成物を作製することが可能となった。

[0036]

なお、導電性材料を構成するインク組成物およびそれをインクジェット方式に 用いられることは、無論、超臨界流体もしくは亜臨界流体を用いてはんだ合金材料もしくは導電性材料を構成するインク組成物を作製することについても、従来 皆無である。

参考までに説明すると、超臨界流体もしくは亜臨界流体が利用された公知の技術としては、インクジェット方式によって画像を形成するために用いられる染料を含有するインクに関するもの、および顔料を含有する感光層が設けられた電子



写真感光体に関するものがある (例えば特許文献5~9参照。)。

[0037]

【特許文献5】

特開2001-172532号公報

【特許文献6】

特開2001-262023号公報

【特許文献7】

特開2002-138229号公報

【特許文献8】

特開2001-92165号公報

【特許文献9】

特開2002-138216号公報

[0038]

すなわち、上記課題は、本発明の(1)「バンプ形成対象物表面の複数のバンプ形成位置にそれぞれバンプを形成するバンプ形成方法にて、基材の一面に、前記バンプ形成対象物の各前記バンプ形成位置にそれぞれ対応させてハンダボールを配置する第1の工程と、インクジェット方式により前記バンプ形成対象物の各前記バンプ形成位置上に導電性接着剤を供給する第2の工程と、各前記ハンダボールとそれぞれ対応する前記バンプ形成位置とを前記導電性接着剤を介して当接させるように前記基材と前記バンプ形成位置とを位置決めする第3の工程と、前記導電性接着剤を固化させることにより、各前記ハンダボールをそれぞれ対応する前記バンプ形成位置に固着させる第4の工程と、前記バンプ形成対象物の各前記バンプ形成位置に石をであることにより、各前記バンプ形成対象物の各前記バンプ形成位置にそれぞれ固着させ得られたバンプから、前記基材を引き離す第5の工程とを備えることを特徴とするバンプ形成方法により形成されたバンプ径30μm以下であることを特徴とする半導体素子」、(2)「バンプ径が1μm以下であることを特徴とする前記第(1)項に記載の半導体素子」によって解決される。

[0039]

また、上記課題は、本発明の(3)「所定の基材と、前記基材の一面の所定位置に配置された前記第(1)項又は第(3)項に記載のバンプを備えることを特徴とするハンダボール転写シート」、(4)「所定の基材と、前記基材の一面の所定位置に配置されたバンプと、前記バンプ上に供給された導電性接着剤とを備えることを特徴とする前記第(3)項に記載のハンダボール転写シート」によって解決される。

[0040]

また、上記課題は、本発明の(5)「バンプ形成対象物表面の複数のバンプ形 成位置にそれぞれバンプを形成するバンプ形成方法にて、基材の一面に、前記バ ンプ形成対象物の各前記バンプ形成位置にそれぞれ対応させてハンダボールを配 置する第1の工程と、インクジェット方式により前記バンプ形成対象物の各前記 バンプ形成位置上に導電性接着剤を供給する第2の工程と、各前記ハンダボール とそれぞれ対応する前記バンプ形成位置とを前記導電性接着剤を介して当接させ るように前記基材と前記バンプ形成対象物とを突き合わせ、各前記ハンダボール とそれぞれ対応する前記バンプ形成位置とを位置決めする第3の工程と、前記導 電性接着剤を固化させることにより、各前記ハンダボールをそれぞれ対応する前 記バンプ形成位置に固着させる第4の工程と、前記バンプ形成対象物の各前記バ ンプ形成位置にそれぞれ固着させ得られたバンプから、前記基材を引き離す第5 の工程とを備えることを特徴とするバンプ形成方法」、(6)「半導体ウェーハ と基板を加熱した状態で、半導体ウェーハ上の電極部と基板上のハンダボールを アライメント装置にて位置合わせを行ない、半導体ウェーハと基板をマウントし 、ハンダボールを電極に一括転写させることを特徴とする前記第(5)項に記載 のバンプ形成方法」、(7)「半導体素子の外部電極パッド上に、導電性接着層 をインクジェット方式により形成し、かつインクジェット方式に用いられ導電性 材料を構成するインク組成物が、インク組成物を製造する工程の少なくとも一部 に超臨界流体もしくは亜臨界流体中で行なわれる工程が含まれる製造工程で製造 されたインク組成物であることを特徴とする前記第(5)項又は第(6)項に記 載のバンプ形成方法」、(8)「半導体素子の外部電極パッド上に、導電性接着 層をインクジェット方式により形成し、かつインクジェット方式に用いられ導電

性材料を構成するインク組成物が、少なくとも導電性材料、有機溶剤、湿潤剤を 含有することを特徴とする前記第(5)項乃至第(7)項の何れかに記載のバン プ形成方法」、(9)「前記導電性材料が、金微粒子、銀微粒子、銅微粒子、導 電性カーボン微粒子、導電性樹脂、異方性導電樹脂、はんだ微粒子、In微粒子 から選ばれることを特徴とする前記第(5)項乃至第(8)項の何れかに記載の バンプ形成方法」、(10)「前記導電性材料を構成するインク組成物の粘度が 1~20mPa・s、表面張力が20~70mN/m、インクジェットヘッドの ノズル面を構成する材料に対する接触角が30~170°であることを特徴とす る前記第(5)項乃至第(9)項の何れかに記載のバンプ形成方法 (11) 「前記導電性材料を構成するインク組成物のうち少なくとも一つのインク組成物 の固形分濃度が 0.01~10.0wt%であることを特徴とする前記第 (5) 項乃至第(10)項の何れかに記載のバンプ形成方法」、(12)「前記導電性 材料を構成するインク組成物のうち少なくとも一つのインク組成物の蒸気圧が0 . 001~50mmHg(室温)の少なくとも一種の溶媒を含むことを特徴とす る前記第(5)項乃至第(11)項の何れかに記載のバンプ形成方法 によって 解決される。

[0041]

また、上記課題は、本発明の(13)「前記第(5)項乃至第(12)項の何れかに記載のバンプ形成方法にてバンプを形成することを特徴とする形成装置」、(14)「所定面に形成された単数または複数の各電極上にそれぞれバンプを有する半導体装置であって、各前記電極とそれぞれ対応するバンプとが導電性接着剤によって固着されてなることを特徴とする半導体装置」によって解決される

[0042]

また、上記課題は、本発明の(15)「前記導電性材料を構成するインク組成物の少なくとも一つのインク組成物が、インク組成物を製造する工程の少なくとも一部に超臨界流体もしくは亜臨界流体中で行なわれる工程が含まれる製造工程で製造されたことを特徴とするインク組成物」、(16)「前記導電性材料を構成するインク組成物が、少なくとも導電性材料、有機溶剤、湿潤剤を含有するこ

とを特徴とする前記第(16)項に記載のインク組成物」、(17)「前記導電性材料が、金微粒子、銀微粒子、銅微粒子、導電性力ーボン微粒子、導電性樹脂、異方性導電樹脂、はんだ微粒子、In微粒子から選ばれることを特徴とする前記第(15)項又は第(16)項に記載のインク組成物」、(18)「前記導電性材料を構成するインク組成物のうち少なくとも一つのインク組成物の粘度が1~20mPa・s、表面張力が20~70mN/m、インクジェットヘッドのノズル面を構成する材料に対する接触角が30~170°であることを特徴とする前記第(15)項乃至第(17)項の何れかに記載のインク組成物」、(19)「前記導電性材料を構成するインク組成物のうち少なくとも一つのインク組成物の固形分濃度が0.01~10.0wt%であることを特徴とする前記第(15)項乃至第(18)項の何れかに記載のインク組成物の蒸気圧が0.001~50mmHg(室温)の少なくとも一種の溶媒を含むことを特徴とする前記第(15)項乃至第(19)項の何れかに記載のインク組成物」によって解決される。

[0043]

ここでハンダボールとは高密度実装の業界においては周知の言葉である。大規模集積回路(Large Scale Integrater、この回路をLS Iという)のパッケージの一つであるボール・グリッド・アレイ(Ball Grid Array、このアレイをBGAという)は小さな両面配線基盤に球形のハンダを取り付けた表面実装型LSIであり、日経BP社 日経エレクトロニクス NO.601(1994年2月14日発売)59頁~73頁に詳細に述べられている。この球形のハンダをハンダボールという。

ハンダボールははんだ材料メーカーにて販売されているものである。

[0044]

本発明に用いるインク組成物としては、下記(1) \sim (3) の少なくとも1つ の条件を有するものが好ましく用いられる。

(1) バンプ形成方法においてインクジェット方法により塗布される、導電性材料あるいははんだ材料あるいはフラックス材料を含有するインク組成物であって

、粘度が $1\sim20\,\mathrm{mPa\cdot s}$ 、表面張力が $20\sim70\,\mathrm{mN/m}$ 、インクジェット ヘッドのノズル面を構成する材料に対する接触角が $30\sim170^\circ$ であることを 特徴とするインク組成物。

- 当該(1)のインク組成物によれば、特にインクジェット法により塗布する場合に、ノズル孔の目詰まり、インク液滴の飛行曲がりを押さえるとともに吐出を円滑にし、吐出量および吐出タイミングの制御が可能となり、インクジェット方式による安定な吐出が可能となる。
- (2) 固形分濃度が0.01~10.0wt%であることを特徴とする前記(1) 記載のインク組成物。
- 当該(2)のインク組成物によれば、インクジェット法により塗布する場合に 、吐出性を損なうことなく所望の膜厚を得ることが可能となる。
- (3) 蒸気圧が $0.001\sim50$ mmHg(室温)の少なくとも一種の溶媒を含むことを特徴とする前記(1)記載のインク組成物。
- 当該(3)のインク組成物によれば、インクジェットにより塗布する際に、インクの乾きを抑えることができ、ノズル孔での目詰まりをなくすことができる。

[0045]

また、インク組成物は、水溶性有機溶剤がグリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,3ーブタンジオール、2,3ーブタンジオール、1,4ーブタンジオール、1,5ーペンタンジオール、テトラエチレングリコール、1,6ーへキサンジオール、2ーメチルー2,4ーペンタンジオール、ポリエチレングリコール、1,2,4ーブタントリオール、1,2,6ーへキサントリオール、チオジグリコール、2ーピロリドン、Nーメチルー2ーピロリドン、Nーヒドロキシエチルー2ーピロリドン、1,3ージメチルー2ーイミダゾリジノンから選ばれる少なくとも一つ以上の水溶性有機溶剤を含有することが好ましく、インクの乾きを抑えることができ、インク粘度を所望の値に調整することができる。

[0046]

インク組成物は、アセチレングリコール系界面活性剤、ポリオキシエチレンア

ルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリエチレンーポリプロピレン共重合体、フッ素系界面活性剤から選ばれる少なくとも1種の界面活性剤を含有することが好ましく、インクの吐出性を損ねることなく、特に優れて濡れ性を向上させ表面張力を所望の値に調整することが可能となる。

インク組成物が、炭素数6以上のジオールとアルキルエーテルを含有することが好ましく、インクの吐出性を損ねることなく、特に優れて濡れ性を向上させ表面張力を所望の値に調整することが可能となる。

ノズルプレートの接液性の安定性を保つために、インク組成物のpHが6以上 11以下に調整されることが好ましい。

$[.0 \ 0 \ 4 \ 7]$

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面を参照しながらさらに説明する。なお、本発明は以下の形態に制限されるものではなく、用いる基板の種類、耐熱層(ハンダボール形成膜)の材質および膜厚、開口部の形状、半導体ウェーハの種類等は、本発明の精神を逸脱しない範囲で、自由に変更することが可能である。

本発明のインクジェット方式によるバンプ形成方法とは、導電性接着層をインクジェット方式により形成し、かつ導電性材料を構成するインク組成物が、インク組成物を製造する工程の少なくとも一部に超臨界流体もしくは亜臨界流体中で行なわれる工程が含まれる製造工程で製造されたインク組成物であることを特徴とするはんだボール転写方式によるバンプ形成方法である。かかるインクジェット方式によれば、微細なパターニングを簡便にかつ短時間で行なうことができる。また、必要な場所に必要量の材料を塗布すればいいので大面積の基板になっても材料を無駄にすることはない。

[0048]

1. インクジェット方式により導電性接着層をハンダボール上に形成するやり方について説明する。

図1は、ハンダボール転写シート (バンプ転写シートともいう) の一実施形態 の断面図である。

図1において、ハンダボール転写シート(1)は、ポリエチレンテレフタレー

トフイルム(以下、これをPETフイルムと呼ぶ)からなる基材(2)の一面(2A)に、剥離層(3)が積層形成され、当該基材(2)の他面(2B)には耐熱性を有するアクリル樹脂層(4)が積層形成されている。また、剥離層(3)上には、当該剥離層(3)を介して基材(2)に埋め込むように球形状のはんだからなる複数のハンダボール(5)が配置されている。

[0049]

これら各ハンダボール (5) は、それぞれウェーハ (図示せず) の一面に複数 形成された I C 回路の各パッドにそれぞれ対応して配置されていると共に、剥離 層 (3) を介して基材 (2) に埋め込まれることにより、当該剥離層 (3) に保持されている。さらに、剥離層 (3) 上には、各ハンダボール (5) を覆うように導電性接着剤からなる導電性接着層 (6) がインクジェット方式により積層形成されている。これにより、このバンプ形成方法においては、このハンダボール 転写シート (1) の各ハンダボール (5) をそれぞれ対応するウェーハの一面のパッド上に導電性接着層 (6) によって固着させるようにして転写し、これら各バンプをそれぞれ対応するパッド上に形成し得るようになされている。

[0050]

この場合、剥離層 (3) としては、例えばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、スチロール樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリオレフイン樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド(ナイロン)樹脂または塩化ビニルー酢酸ビニル重合樹脂等の1種または2種以上から形成することができる。さらに、この剥離層 (3) には、上述した各樹脂に加えてシリコーンまたはフッ素樹脂等の離型部材が配合されており、当該剥離層 (3) は必要に応じて各ハンダボール (5) を容易に剥離させるようになされている。

[0051]

また、インクジェット方式により形成される導電性接着層(6)としては、接着性を有するインクペースト状でなる、銀、導電性カーボンまたは導電性樹脂等の導電性接着剤を含むインク組成物から形成される。

[0052]

本実施の形態において、4種類のハンダボール転写シート(以下、これらを第 1、第2、第3および第4のハンダボール転写シートと呼ぶ)を作成し、これら 各第1~第16のハンダボール転写シートを用いてウェーハの一面の各パッド上 にそれぞれバンプを形成し、また、従来方式によるバンプ形成方法によってウェ ーハの一面の各パッド上にそれぞれ比較用のバンプ(以下、これを比較用バンプ と呼ぶ)を形成し、両者を比較した。

ここで、まず実際に作成された第1~第16のハンダボール転写シートの構成 部材をそれぞれ下記表1~表4に示す。

[0053]

[0054]

【表1】

基材	100μmPETフィルム
剥離層 1 0 0 w t %	アクリル樹脂 70wt%
	シリコーン樹脂 30wt%
バンプ	6 0 μ mハンダボール(タルチン株式会社製)
導電性接着層	実施例1記載の導電性接着層インク組成物

[0055]

また、表 2 に示すように、第 2 のハンダボール転写シートにおいては、基材 (2) として例えばユニチカ株式会社製の 1 2 0 [μm] 程度の厚さを有する P E

Tフイルムを用いると共に、剥離層(3)として当該剥離層(3)の重量全体を 100 [%] とした場合、例えば東レ株式会社製のポリエステル樹脂 60 [%] と例えばダイキン株式会社製のフッ素樹脂 40 [%] とを配合して用いる。また、ハンダボール(5)として例えば千住金属工業株式会社製の 20 [μ m] 程度 の直径でなるハンダボールを用いると共に、導電性接着層(6)として下記実施 例 2 の導電性接着層インク組成物を用いる。

[0056]

【表2】

基材	1 2 0 μ m P E T フィルム
剥離層 1 0 0 w t %	ポリエステル樹脂 60wt%
	フッ素樹脂 40wt%
バンプ	2 0 μ mハンダボール(千住金属工業株式会社製)
導電性接着層	実施例2記載の導電性接着層インク組成物

[0057]

[0058]

【表3】

基材	150μmPETフィルム
剥離層100wt%	塩化ビニル樹脂 90wt%
	界面活性剤 10wt%
バンプ	10μmハンダボール(日本アルフアメタルズ株式会社
	製)
導電性接着層	実施例3記載の導電性接着層インク組成物

[0059]

[0060]

【表4】

基材	110μmPETフィルム
剥離層 100 w t %	スチロール樹脂 97wt%
	シリコーンオイル 3wt%
バンプ	1μmハンダボール (ニホンハンダ株式会社製)
導電性接着層	実施例4に記載の導電性接着層インク組成物

[0061]

この実施の形態によるバンプ形成方法においては、図2及び図3に示す手順により、第1~第16のハンダボール転写シートを作成することができると共に、これら第1~第16のハンダボール転写シートを用いてウェーハ (10) の一面

(10A) の各パッド(11)上にそれぞれバンプを形成することができる。すなわち、まず図2(A)に示すように、グラビア印刷機を用いて基材(2)の他面(2B)に、塗布量が10 $[g/m^2]$ 程度となるようにアクリル樹脂を塗布してアクリル樹脂層(4)を積層形成する。次いで、図2(B)に示すように、グラビア印刷機を用いて基材(2)の一面(2A)に、塗布量が10 $[g/m^2]$ 程度となるようにそれぞれ剥離層(3)を塗布形成する。

[0062]

続いて、図2及び図3(C)に示すように、スケールグラスが設けられた金属 顕微鏡(図示せず)を用いてウェーハ(10)の一面(10A)の各パッド(1 1)にそれぞれ対応させて隣り合うバンプ(5)の中心間の距離が100〔 μ m 〕程度となるように確認しながら、先端部の丸いピンセットを用いて剥離層(3)上に予めほぼ同一の直径に形成されてなる例えば25個のハンダボール(5) を配置する。この後、剥離層(3)側にこれら各バンプ(5)を潰さない程度の 圧力で押し、これら各ハンダボール(5)を直径のほぼ半分程度まで基材(2) に埋め込むようにして固定する。このとき、これら各バンプ(5)は剥離層(3)が下方向に向いても当該剥離層(3)から簡単に落下しないように比較的強く 固定されている。

[0063]

次いで、図2及び3(D)に示すように、インクジェット方式により各ハンダボール(5)を覆うようにハンダボール(5)上に導電性接着層(6)を形成する。このとき、導電性接着層(6)は、アクリル樹脂層(4)および剥離層(3)を形成する場合と同様に塗布量が $10[g/m^2]$ 程度となるようにインク組成物が塗布されて形成されている。かくして、上述した図2及び3(A) \sim (D)に示す手順によって第 $1\sim$ 第16のハンダボール転写シートを作成することができる。

[0064]

続いて、上述した手順によって作成された第1~第16のハンダボール転写シートを用いて1個のバンプまたは25個のバンプをそれぞれ対応するウェーハ(10)の一面(10A)のパッド(11)上に形成する。

まず、第1~第16のハンダボール転写シートを用いて、ウェーハ(10)の一面(10A)の1個のパッド(11)にハンダボール(5)を形成する場合について説明する。図2及び3(F)に示すように、このウェーハ(10)の一面(10A)には、10 [μ m]程度の直径を有するアルミニウム等からなるパッド(11)が形成されていると共に、当該パッド(11)の周端部にパッシベーション膜(12)が形成されている。

この場合、ハンダボール転写シート(1)のハンダボール(5)とウェーハ(10)のパッド(11)とを導電性接着層(6)を介して当接させるように当該ハンダボール転写シート(1)とウェーハ(10)の一面(10A)とを突き合わせる。

[0065]

次いで、金属顕微鏡を用いてウェーハ(10)の一面(10A)の1個のパッド(11)の中心位置と対応するハンダボール(5)の中心位置とを一致させるように位置合わせする。この後、ハンダボール転写シート(1)をアクリル樹脂層(4)側からピンセット等で軽く押さえて、ウェーハ(10)とハンダボール転写シート(1)とを位置決め固定する。

[0066]

続いて、ヒートシーラ等の加熱装置を用いてハンダボール(5)と対応するアクリル樹脂層(4)の所定領域から、当該アクリル樹脂層(4)および基材(2)等を介してこのハンダボール(5)に対応する導電性接着層(6)の所定領域を30秒程度の間150 [$\mathbb C$] 程度の温度で加熱する。これによりハンダボール(5)とウェーハ(10)の一面(10A)のパッド(11)との間の導電性接着層(6)の所定領域が固化し、得られたバンプとパッド(11)とが固着される。

[0067]

次いで、ウェーハ (10) の一面 (10A) のパッド (11) 上に固着された バンプからハンダボール転写シート (1) を引き離す。これにより、ウェーハ (10) の一面 (10A) のパッド (11) 上に導電性接着層 (6) を介してバンプが転写され、当該パッド (11) 上にバンプを形成することができる。

ここで、ウェーハ(10)の一面(10A)のパッド(11)上に導電性接着層(6)の所定領域(6A)を介して形成されたバンプを金属顕微鏡(図示せず)を用いて観察すると、図4に示すように、当該バンプは図2及び図3のようなハンダボール転写シート(1)の剥離層(3)上に配置されているときの形状を変形させずに形成されている。

[0068]

一方、図2及び3(E)に示すように、第1~第16のハンダボール転写シートを用いて、ウェーハ(10)の一面(10A)の25個のパッド(11)上にそれぞれバンプを形成する場合、まずウェーハ(10)の一面(10A)には10 $[\mu m]$ 程度の直径を有するアルミニウム等からなる25個のパッド(11)が形成されている。これら各パッド(11)は、隣り合うパッド(11)同士の中心間の距離が100 $[\mu m]$ 程度となるように形成されている。また、このウェーハ(10)の一面(10A)には、各パッド(11)の周端部にパッシベーション膜(12)が形成されており、当該パッシベーション膜(12)はウェーハ(10)の一面(10A)を電気的に保護する。

[0069]

この場合、ハンダボール転写シート(1)の各ハンダボール(5)とそれぞれ対応するウェーハ(10)のパッド(11)とを導電性接着層(6)を介して当接させるように当該ハンダボール転写シート(1)とウェーハ(10)の一面(10A)とを突き合わせる。次いで、金属顕微鏡(図示せず)を用いてウェーハ(10)の一面(10A)の各パッド(11)の中心位置とそれぞれ対応するハンダボール(5)の中心位置とを一致させるように位置合わせする。この後、ハンダボール転写シート(1)をアクリル樹脂層(4)側からピンセット等で軽く押さえて、ウェーハ(10)とハンダボール転写シート(1)とを位置決め固定する。

[0070]

続いて、ヒートシーラ等の加熱装置(図示せず)を用いて各ハンダボール(5)とそれぞれ対応するアクリル樹脂層(4)の所定領域から、当該アクリル樹脂層(4)および基材(2)等を介してこれら各ハンダボール(5)とそれぞれ対

応する導電性接着層(6)の所定領域(6 A)を 3 0 秒程度の間 1 5 0 0 0 程度の温度で加熱する。これにより各バンプとそれぞれ対応するパッド(1 1 0 との間の導電性接着層(6)の所定領域(6 A)が固化し、これら各バンプとそれぞれ対応するパッド(1 1 0 とが固着される。

[0071]

次いで、図2及び図3(F)に示すように、ウェーハ(10)の一面(10A)の各パッド(11)上にそれぞれ固着されたバンプからハンダボール転写シート(1)を引き離す。これにより、ウェーハ(10)の一面(10A)の各パッド(11)上にそれぞれ導電性接着層(6)の所定領域(6A)を介してハンダボール(5)が転写され、これら各パッド(11)上にそれぞれバンプを形成することができる。

この場合、図5に示すように、図2及び図3のような、100 [μ m] 間隔でハンダボール転写シート(1)(図示せず)の剥離層(3)上に配置された各ハンダボール(5)は、その配置間隔が保持された状態で外形等を変形させずにそれぞれ対応するウェーハ(10)の一面(10A)のパッド(11)上に形成される。

[0072]

2. インクジェット方式により導電性接着層を半導体ウェーハ電極部に形成する。

(1) ハンダボール転写シート作成方法

本実施例のハンダボール転写シートは、基材上に形成され、表面に規則正しく 配列された多数の開口部を有する耐熱層を有する。そして、このハンダボール転 写シートは、該開口部内に規則正しく均一な大きさにハンダボールを配置するこ とができ、該ハンダボールを、耐熱層から半導体ウェーハ等の部材に一括して転 写することができるものである。

以下、ハンダボール転写シートを詳細に説明する。

[0073]

本実施例において、基材としては、耐熱層と密着性に優れ、耐熱層を保持し、 ハンダボールを転写する温度に対して耐熱性を有するものを選択し、使用するこ とができる。かかる基材として、例えば、シリコン基板、ガラス基板、セラミッ・ ク基板、プラスチック基板(有機基板)、金属基板等を挙げることができる。

[0074]

これらのうち、本実施例においては、基材として、ハンダボールをマウントする半導体ウェーハと熱膨張係数が略同一の材料からなるものを用いるのが好ましい。かかる基材を用いることにより、ハンダボールの転写の際、基材と半導体ウェーハを重ねて加熱したときに、ハンダボール形成膜の開口部に形成されたハンダボールと半導体ウェーハ等の部材内にある電極部の熱膨張による位置ずれ量を少なくすることができる。

特に、基材としてシリコン基板を使用する場合には、該基材の熱膨張係数とシリコン半導体ウェーハの熱膨張係数は同一の熱膨張係数を有するため好ましい。

[0075]

基材としてシリコン基板を用いる場合、基材上のポリイミド等からなる耐熱層の熱膨張係数は、一般にシリコン基板より大きいので、基材上で耐熱層が弾性変形を生ずる場合があるが、耐熱性高分子等を耐熱層の材料として用いた場合、そのヤング率は、シリコン基板のそれよりも一般に低いので、熱による弾性変形は耐熱層表面では大きくなるが、開口部の最深部では基材と同等となる。したがって、耐熱層の最深部に形成されているハンダボールの加熱時と常温時の位置ずれ量は、シリコン基板の加熱時の熱膨張量に近い値となり、耐熱層単体の位置ずれ量と比較して大幅に減少させることができる。

なお、基材と耐熱層との密着性が乏しい場合には、基材と耐熱層との密着性を 高めるために、耐熱性を有する材料からなる密着層を設けることもできる。

[0076]

また、基材と耐熱層の熱膨張係数差によって基材に反りが生じる場合があり得るが、かかる場合には、基材の厚みを耐熱層に対して充分厚くしたり、耐熱層を基材の反対側に同じ厚みで成膜させることにより、反りが生じるのを防止するのが好ましい。

なお、よりファインピッチなハンダバンプを半導体ウェーハの電極上に形成したい場合には、基材および耐熱層と半導体ウェーハの熱膨張係数の違いから、ハ

ンダボールの転写の際、基材と半導体ウェーハを加熱したときに、基板上のハンダボール形成膜の開口部パターンはアライメントした位置がずれる現象が起こり得る。

したがって、かかる場合には、予めハンダボールが半導体ウェーハ上の電極に 転写される温度でハンダボールの位置と半導体ウェーハの電極位置とが正確に一 致するように、耐熱層の開口部パターンを補正しておくことが好ましい。基材上 の耐熱層の開口部パターンと半導体ウェーハ上の電極位置の位置ずれをなるべく 少なくする方が、ハンダボールをマウントする半導体ウェーハのサイズが大きく なったときに、開口部パターンの補正量が少なくなる。

[0077]

前記耐熱層の材料としては、基板と密着性に優れ、熱膨張係数が小さく、ハンダ材料と化学結合しない材料から形成する。かかる耐熱層の材料としては、例えば、所望の大きさの開口部を形成しうる高分子を用い得るが、特に、前記ハンダボール転写時の溶融温度に対して耐熱性を有する高分子からなるのが好ましい。

かかる耐熱性高分子としては、例えば、ポリイミド、ポリアミノビスマレイミド、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリアリルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化エチレンプロピレン等を挙げることができる。

[0078]

本実施例においては、これらの内、入手容易性、取り扱い性の観点から、ポリイミドを用いるのがより好ましい。また、ポリイミド等の耐熱性高分子は、ハンダと化学的に結合しないため、ハンダボールと耐熱層との密着力が小さくなり、ハンダボールの半導体ウェーハ等の部材への転写を容易に行なうことができる。

耐熱層材料としてポリイミド等の耐熱性高分子を使用する場合には、ハンダボールの転写時の熱で耐熱層が劣化することはない。その上、ポリイミド等耐熱性高分子からなる耐熱層は化学的に安定であるため、その後のイソプロピルアルコール(IPA)等の溶剤にて劣化することもない。したがって、本実施形態のハンダハンダボール転写シートは、繰り返して使用することができる。

[0079]

また、前記耐熱層を構成する耐熱性高分子としては、感光性あるいは非感光性のいずれもが用いられる。耐熱層が感光性高分子からなる場合には、フォトリソグラフィの技術を用いることにより、微細な開口部パターンを描くことが可能である。例えば、耐熱層を成膜後、g線アライナー等の露光装置を用いて、開口部を露光し、現像パターニングした後、キュア(加熱処理)することにより開口部を形成することができる。

[0080]

また、耐熱層が非感光性高分子からなる場合には、例えば、エキシマレーザー装置等を用いて、レーザー光によるパターニングを行ない、その後キュアすることにより形成することができる。

前記耐熱層の成膜方法には特に制限はないが、例えば、基材上に、スピンコート法あるいはディッピング法等により、基材上に所定の膜厚で形成することができる。また、予め基材または基材上に形成したその他の層に所定の形状の開口部を形成しておき、その表面を耐熱性高分子等でコートすることにより、耐熱層を形成することもできる。

本実施形態のハンダボール転写シートによれば、耐熱層を (特に耐熱性高分子からなる場合)、フォトリソグラフィーやレーザー光等により自由な形状に開口部の形状を制御して形成できるため、開口部の容量を従来法より増やすことが可能となり、精度よく大きな径を有するハンダボールを配置することができる。そして、このことは、より高信頼性のハンダバンプの形成を可能とするものである

[0081]

(2) 導電性接着層の作成

インクジェット方式により、前記1. とは反対の半導体ウェーハ電極部に導電 性接着層を形成した。

[0082]

(3) ハンダボール転写方法

本工程は、前記ハンダボール転写シートを用いて配置したハンダボールを、半 導体ウェーハの電極部に転写する工程である。

[0083]

前記のようにして形成した前記ハンダボール転写シートの耐熱層開口部に形成されたハンダボールと、前記半導体ウェーハの電極部との位置合わせを行なって、前記ハンダボール転写シート上に形成されたハンダボールと前記半導体ウェーハとを重ね合わせ、加熱し、前記ハンダボールを前記半導体ウェーハの電極部に転写する。

この転写工程は、①半導体ウェーハと基板を加熱し、その状態で、②半導体ウェーハ上の電極部と基板上のハンダボールをアライメント装置にて位置合わせを行ない、次いで、③半導体ウェーハと基板をマウントし、ハンダボールを電極に一括転写させる工程を有するのが好ましい。

[0084]

本発明の方式では、半導体ウェーハの熱膨張係数と同等の熱膨張係数をもつ材料からなる基材を用いるハンダボール転写シートを用いることにより、基材と半導体ウェーハを重ねて加熱したときに、熱膨張による耐熱層の開口部にあるハンダボールと半導体ウェーハ内にある電極の位置ずれ量を少なくすることができる

したがって、本実施例によれば、ファインピッチに配列された高信頼性のハンダバンプがマウントされた半導体装置を、簡易かつ歩留りよく製造することができる。

[0085]

3. 超臨界流体もしくは亜臨界流体工程によるバンプ形成材料の分散方法

初めに、超臨界流体もしくは亜臨界流体を用いたバンプ形成材料の製造方法について説明する。超臨界流体もしくは亜臨界流体としては、炭化水素系、ハロゲン化炭化水素系、アルコール系、エーテル系、アセタール系、ケトン系、エステル系、脂肪酸系、芳香族系、窒素化合物系、硫黄化合物系の溶媒、水、二酸化炭素、窒素、アンモニアなどの種々の物質が使用できる。中でも、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒、芳香族系溶媒はバンプ形成材料が高い溶解性を示す物質であるため好ましい。ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、イソプロピルメチルケトン、イソブチルメチルケトン、2ーペンタノン、3ーペンタ

ノン、シクロヘキサノン、及びこれらの混合溶媒等が挙げられる。また、アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、1-でチルアルコール、1-ペンタノール、アリルアルコール、及びこれらの混合溶媒等が挙げられる。

[0086]

さらに、芳香族系溶媒としては、ベンゼン、トルエン、 o ーキシレン、mーキシレン、pーキシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、1,3,5ートリメチルベンゼン、クロロベンゼン、o ージクロロベンゼン、mージクロロベンゼン、pージクロロベンゼン、フェノール、o ークレゾール、mークレゾール、pークレゾール、ベンジルアルコール、アニソール、アセトフェノン、ニトロベンゼン、ベンゾニトリル、アニリン、安息香酸メチル、及びこれらの混合溶媒等が挙げられる。中でも好ましいのは、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、1ープロパノール、2ープロパノール、ベンゼン、トルエンである。これらの溶媒は単独もしくはいくつか組み合わせて用いることができる。

[0087]

特に、芳香族系溶媒は熱的、化学的に安定であるものが多く、熱による分解や はんだ材料・導電性材料との反応が起こりにくい点でも超臨界液体、亜臨界流体 として用いるのは好ましい。

ここで「超臨界流体」とは、一般に臨界温度以上でかつ臨界圧力以上の状態にある流体を言う。例えば、アセトンの場合、臨界温度 235 \mathbb{C} 以上でかつ臨界圧力4.7 M P a 以上の条件で超臨界流体となる。同様に、メチルエチルケトンは $262\mathbb{C}$ 、4.2 M P a 以上、イソプロピルメチルケトンは $280\mathbb{C}$ 、3.8 M P a 以上、イソブチルメチルケトンは $298\mathbb{C}$ 、3.3 M P a 以上、2-ペンタノンは $288\mathbb{C}$ 、3.7 M P a 以上、3-ペンタノンは $288\mathbb{C}$ 、3.7 M P a 以上、シクロヘキサノンは $356\mathbb{C}$ 、3.8 M P a 以上、メタノールは $239\mathbb{C}$ 、8.1 M P a 以上、エタノールは $243\mathbb{C}$ 、6.4 M P a 以上、1-プロパノールは $264\mathbb{C}$ 、5.2 M P a 以上、2-プロパノールは $235\mathbb{C}$ 、4.8 M P

a以上、1ーブタノールは290℃、4. 4MPa以上、2ーブタノールは26 **3℃、4.2MPa以上、イソブチルアルコールは274℃、4.3MPa以上** 、 t e r t − ブチルアルコールは233℃、4.0MPa以上、1−ペンタノー ルは315℃、3.9MPa以上、アリルアルコールは272℃、5.7MPa 以上、ベンゼンは289℃、4.9MPa以上、トルエンは319℃、4.1M Pa以上、oーキシレンは357℃、3.7MPa以上、mーキシレンは344 °C、3.5MPa以上、p-キシレンは343°C、3.5MPa以上、エチルベ ンゼンは344℃、3.6MPa以上、イソプロピルベンゼンは358℃、3. 2MPa以上、1, 3, 5ートリメチルベンゼンは364℃、3. 1MPa以上 、クロロベンゼンは359℃、4.5MPa以上、o-ジクロロベンゼンは42 **4℃、4.1MPa以上、m−ジクロロベンゼンは411℃、3.9MPa以上** 、フェノールは421℃、6. 1MPa以上、o-クレゾールは422℃、5. **0MPa以上、m-クレゾールは426℃、4.8MPa以上、p-クレゾール** は426℃、4.7MPa以上、アニソールは368℃、4.2MPa以上、ニ トロベンゼンは℃、MPa以上、ベンゾニトリルは426℃、4.2MPa以上 、アニリン426は℃、5. 3MP a以上、安息香酸メチルは438℃、4. 0 MPa以上の条件で超臨界流体となる。

[0088]

また、「亜臨界流体」とは、一般に臨界温度よりも低い温度領域にある流体を言う。

超臨界流体、亜臨界流体の使用に当たっては、バンプ形成材料の超臨界流体、 亜臨界流体中への溶解を効率的に行なうために、適当な溶媒(エントレーナ)を 超臨界流体、亜臨界流体に混合して用いても良い。エントレーナとしては、例え ば、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素系溶媒、塩 化メチル、ジクロルメタン、ジクロルエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン化 炭化水素系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのア ルコール系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒 、アセトアルデヒドジエチルアセタールなどのアセタール系溶媒、アセトン、 メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステ ル系溶媒、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸などのカルボン酸系溶媒、アセトニトリル、ピリジン、N, N-ジメチルホルムアミドなどの窒素化合物系溶媒、二硫化炭素、ジメチルスルホキシドなどの硫黄化合物系溶媒、更に水、硝酸、硫酸などが挙げられる。

[0089]

超臨界流体、亜臨界流体の使用温度範囲は、基本的にバンプ形成材料が溶解する温度以上であれば特に限定範囲はないが、温度が低すぎるとバンプ形成材料の超臨界流体、亜臨界流体中への溶解性が乏しくなる場合があり、また温度が高すぎるとバンプ形成材料が分解する場合があるため、10~600℃とするのが好ましく、20~400℃とするのがより好ましい。超臨界流体、亜臨界流体の使用圧力範囲は、基本的に用いる物質の臨界圧力以上であれば特に限定範囲はないが、圧力が低すぎるとバンプ形成材料の超臨界流体、亜臨界流体中への溶解性が乏しくなる場合があり、また圧力が高すぎると製造装置の耐久性、操作時の安全性等の面で問題が生じる場合があるため、1~100MPaとするのが好ましい。超臨界流体を使用する装置は、バンプ形成材料を超臨界流体もしくは亜臨界流体と接触させ、超臨界流体もしくは亜臨界流体を開鎖系で使用するバッチ方式、超臨界流体もしくは亜臨界流体を閉鎖系で使用するバッチ方式、超臨界流体もしくは亜臨界流体を循環させて使用する流通方式などの使用が可能である。

[0090]

超臨界流体もしくは亜臨界流体中に溶解したバンプ形成材料を析出させる方法は、結晶を析出させる手段であればなんら限定されることはなく、例えば、バンプ形成材料が溶解した超臨界流体もしくは亜臨界流体の溶解度を低下させて結晶を析出させる方法、例えば、(i)バンプ形成材料が溶解した超臨界流体もしくは亜臨界流体を他の適当な溶媒と混合して結晶を析出させる方法、(ii)バンプ形成材料が溶解した超臨界流体もしくは亜臨界流体を圧力は変えずに温度のみを徐々にあるいは急激に変化させて結晶を析出させる方法、(ii)バンプ形成材料が溶解した超臨界流体もしくは亜臨界流体を温度は変えずに圧力のみを徐々にあるいは急激に変化させて結晶を析出させる方法、(iv)バンプ形成材料が溶解

した超臨界流体もしくは亜臨界流体を温度、圧力共に変化させて結晶を析出させる方法、(V)バンプ形成材料が溶解した超臨界流体もしくは亜臨界流体を他の適当な溶媒と混合し、さらに温度、圧力のどちらか一方もしくは両方を変化させて結晶を析出させる方法などが挙げられる。

[0091]

中でも温度を変化させて結晶を析出させる方法においては、操作が容易で、かつ、結晶の析出条件を容易に制御できる点で好ましい。その際の温度は、バンプ形成材料の熱に対する安定性等を考慮して設定されるが、温度を徐々にあるいは急激に下げて結晶を析出させるのが好ましく、更には、圧力は一定で温度のみを徐々にあるいは急激に下げて結晶を析出させるのが好ましい。

[0092]

また、中でもときに溶媒と混合して結晶を析出させる方法においては、混合する溶媒種により析出するバンプ形成材料の結晶型や粒径に違いが見られ、容易に結晶型並びに粒径を制御できる点で好ましい。ここで混合する溶媒としては、水及び従来から知られている種々の有機系の液体溶媒が挙げられる。混合に際して、液体溶媒の温度、圧力はバンプ形成材料の製造条件に合わせて適宣設定することができ、超臨界流体、亜臨界流体として混合することも可能である。なお、液体溶媒には、二酸化炭素のように常温、常圧で気体である物質を液化して用いる場合や無機塩を上記液体溶媒中に溶解させて用いる場合も含まれる。超臨界流体もしくは亜臨界流体に対しの、1~100倍量とするのが好ましい。混合する溶媒量が0.1倍量より少ないと混合した溶媒がバンプ形成材料の結晶変換、粒径制御に及ぼす効果がほとんど得られない。また、混合する溶媒量が100倍量より多いと大量の溶媒を使用するために、溶媒の回収に時間がかかり、製造効率が低下する。

[0093]

図6に超臨界流体、亜臨界流体を用いてバンプ形成材料の製造を行なう流通式製造装置の構成例を示す。バンプ形成材料の結晶析出を溶媒との混合により行なう場合は、図6において、超臨界流体もしくは亜臨界流体として用いる溶媒が入ったタンク(101)から溶媒をポンプ(102)で送液し、目的とする温度、

圧力で超臨界流体もしくは亜臨界流体とする。容器(103)にあらかじめ入れておいたバンプ形成材料が超臨界流体もしくは亜臨界流体に溶解し、フィルター(104)を通り抜けて出てきたところで溶媒と混合(105)し、結晶を析出させる。得られたバンプ形成材料の結晶は、背圧弁(106)を経て採集(107)される。(108)は圧力計、(109)は予熱部、(110)は保温部である。また、バンプ形成材料の結晶析出を温度変化により行なう場合は、図6において、フィルター(104)と背圧弁(106)とを結ぶ工程間に温度制御部を設置し、バンプ形成材料が溶解した超臨界流体もしくは亜臨界流体を温度制御部において温度変化させて、結晶を析出させる。

[0094]

4. 導電性接着層形成用インク組成物

本発明では界面活性剤を使用することによりパッシベーション膜で囲まれたパッドへの濡れ性を改善することができる。好ましい界面活性剤としては界面ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ジアルキルスルホ琥珀酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック共重合体、アセチレングリコール系界面活性剤が挙げられる。より具体的にはアニオン系界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩(II)、及び/または炭素鎖が5~7の分岐したアルキル鎖を有するジアルキルスルホ琥珀酸(III)が選られる。

[0095]

【化1】

 $R - 0 - (CH_2CH_2O)_mCH_2COOM$... (II)

R:炭素数6~14の分岐してもよいアルキル基、m:3~12

M:アルカリ金属イオン、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウ、カルミナノールアミン

[0096]

【化2】

$$CH_2 COO-R_5$$
 ... (III)

 MO_3 SCHCOO-R₆

R 5、6: 炭素数5~7の分岐したアルキル基

M:アルカリ金属イオン、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウム、ア ルカノールアミン

さらに本発明の界面活性剤の対イオンとしてリチウムイオン、及び下記一般式で示される第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムを用いることにより界面活性剤が優れた溶解安定性を示す。

好ましい非イオン系の界面活性剤としてポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルである一般式(IV)、アセチレングリコール系界面活性剤である一般式(V)の活性剤が挙げられる。これらを併用することによりさらに相乗効果として浸透性の向上をもたらすことができる。

[0097]

【化3】



Rは分岐しても良い6~14の炭素鎖 k:5~12

[0098]

【化4】

なお、このインク組成物のpHを6以上にすることによりインクの保存安定性が得られる。ただし、pHが9以上では保存時に(III)の活性剤では分解による物性変化が起こりやすいため(III)を用いる場合はpHを6~9とすることが好ましい。

本発明に用いることができる(II)、(III)、(IV)(V)の添加量は0. $0.5 \sim 1.0$ 重量%の間でプリンターシステムにより要求されるインク特性に対し所望の浸透性を与えることが可能である。ここで0.0.5 %以下では、浸透効果が低く、1.0 重量%以上添加する場合は化合物自体が低温で析出しやすことがあり信頼性が悪くなる。

[0099]

次に本発明に用いる界面活性剤(II)、(III)を具体的に遊離酸型で示す。

[0100]

【化5】

 $CH_3(CH_2)_{12}O(CH_2CH_2O)_3CH_2COOH$ (II-1)

[0101]

【化6】

 $CH_3(CH_2)_{12}O(CH_2CH_2O)_4CH_2COOH$ (II-2)

[0102]

【化7】

 $CH_3(CH_2)_{12}O(CH_2CH_2O)_5CH_2COOH$ (II – 3)

[0103]

【化8】

 $CH_3(CH_2)_{12}O(CH_2CH_2O)_6CH_2COOH$ (II – 4)

[0104]

```
【化9】
CH3(CH2)11CHC(CH2CH2O)6CH2CCCH
                                               (II - 5)
        [0105]
 【化10】
                                              (II-6)
        [0106]
 【化11】
                  CH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>
        CH2COOCHCH2CHCH3
HO<sub>3</sub>S-CHCOOCHCH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>
                 CH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>
                                            (III-1)
        [0107]
 【化12】
        CH2COOCHCH2CH2CH2CH3
HO_3S - CHCOOCHCH_2CH_2CH_3
                 ĊH<sub>3</sub>
                                             (III - 2)
        [0108]
 【化13】
                  CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
        CH2COOCHCH(CH3)2
НО38-СНСООСНСН(СН3)2
                CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
```

[0109]

出証特2003-3068432

(III - 3)

【化14】

$^{\text{СН}_{2}}$ CH2000CH2CH2CH4CH3) $^{\text{2}}$ HO3S-CH2000CH2CH4CH4CH3) $^{\text{2}}$

(III-4)

[0110]

本発明のインク組成物は有機溶剤を液媒体として使用するものであるが、インクを所望の物性にするため、インクの乾燥を防止するために、また、本発明の化合物の溶解安定性を向上するため等の目的で下記の水溶性有機溶媒を使用することができる。

エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリ エチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1、3ープルパンジオール、 1, 3ーブタンジオール、1, 4 ブタンジオール、1, 5ペンタンジオール、1 、6ヘキサンジオール、グリセロール、1、2、6-ヘキサントリオール、1、 2、4ーブタントリオール、1、2、3-ブタントリオール、ペトリオール等の 多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコー ルモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレン グリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テ トラエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチル エーテル等の多価アルコールアルキルエーテル類、エチレングリコールモノフェ ニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等の多価アルコールア リールエーテル類;Nーメチルー2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチルー2-ピロリドン、2-ピロリドン、1. 3-ジメチルイミダゾリジノン、 $\epsilon-$ カプロ ラクタム等の含窒素複素環化合物;ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ホ ルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類;モノエタノールアミ ン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエチルアミン、ジエチル アミン、トリエチルアミン等のアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 チオジエタノール等の含硫黄化合物類、プロピレンカーボネート、炭酸エチレン 、γーブチロラクトン等である。これらの溶媒は、単独もしくは、複数混合して 用いられる。

[0111]

これらの中で特に好ましいものはジエチレングリコール、チオジエタノール、ポリエチレングリコール200~600、トリエチレングリコール、グリセロール、1,2,6ーへキサントリオール、1、2、4ーブタントリオール、ペトリオール、1,3ブタンジオール、2,3ブタンジオール、1、4ーブタンジオール、1,5ーペンタンジオール、N-メチルー2ーピロリドン,N-ヒドロキシエチルピロリドン、2ーピロリドン、1、3ジメチルイミダゾリジノンであり、これらを用いることにより本化合物の高い溶解性と噴射特性不良の防止に対して優れた効果が得られる。

[0112]

特に本発明においてロジンの分散安定性を得るのに好ましい溶剤としてN-ヒ ドロキシエチル2-ピロリドン等のピロリドン誘導体が挙げられる。

また、本発明の界面活性剤(II)~(V)以外で表面張力を調整する目的で添加される浸透剤としてはジエチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールクロロフェニルエーテル等の多価アルコールのアルキル及びアリールエーテル類、2ーエチルー1,3ペキサンジオール、2,2ジメチル1,3プロパンジオール等のジオール類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック共重合体、フッ素系界面活性剤、エタノール、2ープロパノール等の低級アルコール類が挙げられるが、特に好ましいのは多価アルコールアルキルエーテルとしてジエチレングリコールモノブチルエーテル、炭素数6以上のジオールとしてジエチレングリコールモノブチルエーテル、炭素数6以上のジオールとして2ーエチルー1,3ペキサンジオール及び2,2,4ートリメチル1.3ペンタンジオールである。

ジオール類は水不溶性色材の凝集が発生しにくいということで好適である。添加量はその種類や所望の物性にもよるが 0.1重量%~20重量%、好ましくは 0.5重量%~10重量%で範囲で添加される。下限未満では浸透性が不充分で

あり上限以上では粒子化特性に悪影響を及ぼす。またこれらの添加によりインクジェットヘッド部材や記録器具への濡れ性も改善され、充填性が向上し気泡による記録不良が発生しにくくなる。

[0113]

本発明のインク組成物には上記着色剤、溶媒の他に従来から知られている添加剤を加えることができる。

例えば、防腐防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、イソチアゾリン等が本発明に使用できる。

その他pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさずにpHを7以上に調整できるものであれば、任意の物質を使用することができる。

その例として、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属元素の水酸化物、水酸化アンモニウム、第4級アンモニウム水酸化物、第4級ホスホニウム水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩等が挙げられる。

[0114]

キレート試薬としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウム等がある。

防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオジグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニイウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト等がある。

その他目的に応じて水溶性紫外線吸収剤、水溶性赤外線吸収剤等を添加することもできる。

[0115]

5. インクジェット方式による吐出・塗布方法について

本発明のインクジェット方式によるバンプ形成方法とは、バンプ形成対象物表面に形成されたパッド上に形成された中間金属層と、更にその上に形成されたは

んだ合金材料層の上にフラックス材料を含有するインク組成物をインクジェット 方式により塗布する工程と、加熱溶融しバンプを形成する方法である。

また、バンプ形成対象物表面に形成されたパッドに導電性材料を含有するインク組成物をインクジェット方式により塗布し導電性接着層を形成する工程と、導電性接着層あるいは中間金属層に、はんだ材料を含有するインク組成物をインクジェット方式により塗布しはんだ層を形成する工程と、更にその上にフラックス材料を含有するインク組成物をインクジェット方式により塗布する工程と、加熱溶融しバンプを形成する方法であっても当然問題がない。かかるインクジェット方式によれば、微細なパターニングを簡便にかつ短時間で行なうことができる。また、必要な場所に必要量の材料を塗布すればいいので大面積の基板になっても材料を無駄にすることはない。

[0116]

本発明のバンプ形成方法において使用されるインクジェット用ヘッドの構造を 図7および図8に示す。

当該インクジェット用ヘッド(20)は、例えばステンレス製のノズルプレート(21)と振動板(24)とを備え、両者は仕切部材(リザーバープレート)(22)を介して接合されている。ノズルプレート(21)と振動板(28)との間には、仕切部材(22)によって複数のインク室(27)と液溜り(29)とが形成されている。インク室(27)および液溜り(29)の内部は本発明のインク組成物で満たされており、インク室(27)と液溜り(29)とは供給口(28)を介して連通している。さらに、ノズルプレート(21)には、インク室(27)からインク組成物をジェト状に噴射するためのノズル孔(23)が設けられている。一方、インクジェット用ヘッド(20)には、液溜り(29)にインク組成物を供給するためのインク導入孔(26)が形成されている。また、振動板(24)のインク室(27)に対向する面と反対側の面上には、前記空間(27)の位置に対応させて圧電素子(25)が接合されている。

[0117]

この圧電素子(25)は一対の電極(31)の間に位置し、通電すると圧電素子(25)が外側に突出するように撓曲する。これによってインク室(27)の

容積が増大する。したがって、インク室(27)内に増大した容積分に相当するインク組成物が液溜り(29)から供給口(28)を介して流入する。次に、圧電素子(25)への通電を解除すると、該圧電素子(25)と振動板(24)はともに元の形状に戻る。これにより空間(27)も元の容積に戻るためインク室(27)内部のインク組成物の圧力が上昇し、ノズル孔(23)から基板に向けてインク組成物が噴出する。

なお、ノズル孔(23)の周辺部には、インク組成物の飛行曲がり・孔詰まりを防止するために撥インク層(32)が設けられている。すなわち、ノズル孔(23)の周辺部は、図8に示すように例えばNiーテトラフルオロエチレン共析メッキ層からなる撥インク層(32)が設けられている。

[0118]

6. インク組成物の物性について

本発明のバンプ形成方法において、前記インクジェット用ヘッドから吐出させて用いる導電性材料、はんだ材料あるいはフラックス材料を含むインク組成物は以下のような特性を有するものである。

インク組成物の粘度は、好ましくは1~20mPa·sであって、特に好ましくは2~8mPa·sである。インク組成物の粘度が1mPa·s未満である場合、吐出量の制御が困難になるばかりでなく、固型分濃度が過少となり充分な膜を形成できないことがある。20mPa·sを越える場合、ノズル孔からインク組成物を円滑に吐出させることができない恐れがあり、ノズル孔を大きくする等の装置の仕様を変更する必要が生じることがある。更に粘度が大きい場合、インク組成物中の固型分が析出し易く、ノズル孔の目詰まり頻度が高くなる。

$[0\ 1\ 1\ 9]$

また、インク組成物の表面張力は、好ましくは20~70mN/mであって、特に好ましくは25~45mN/mである。この範囲の表面張力にすることにより、インク吐出の際の飛行曲がりを抑えることができる。表面張力が20mN/m未満であると、インク組成物のノズル面上での濡れ性が増大するため、インク組成物を吐出する際、インク組成物がノズル孔の周囲に非対称に付着することがある。この場合、ノズル孔に付着した組成物と吐出しようとする付着物との相互

間に引力が働くため、インク組成物は不均一な力により吐出されることになり目標位置に到達できない所謂飛行曲がりが生じ、もちろんその頻度も高くなる。また、70mN/mを越えるとノズル先端でのメニスカスの形状が安定しないためインク組成物の吐出量、吐出タイミングの制御が困難になる。

[0120]

インクジェット用へッドに設けられたインク組成物を吐出するノズル面を構成する材料に対する接触角は、好ましくは30°~170°であり、特に好ましくは35°~65°である。インク組成物がこの範囲の接触角を持つことによって、インク組成物の飛行曲がりを制御することができ、精密なパターンニングが可能となる。この接触角が30°未満である場合、インク組成物のノズル面を構成する材料に対する濡れ性が増大するため、表面張力の場合と同様、飛行曲がりが生じる。また、170°を越えると、インク組成物とノズル孔の相互作用が極小となり、ノズル先端でのメニスカスの形状が安定しないためインク組成物の吐出量、吐出タイミングの制御が困難になる。

ここで飛行曲がりとは、インク組成物を前記ノズルから吐出させたとき、ドットの着弾した位置が、目標位置に対して50 μ m以上のずれを生じることをいう。主にノズル孔の濡れ性が不均一である場合やインク組成物の固型成分の付着による目詰まり等によって発生する。

[0121]

インク組成物の固型分濃度は、組成物全体に対して0.01~10.0wt%が好ましく、0.1~5.0wt%が更に好ましい。固型分濃度が低すぎると必要な膜厚を得るために吐出回数が多くなってしまい量産効率が悪くなってしまう。また高すぎても粘度が高くなってしまい吐出性に影響を与える。

上記固型分は室温での蒸気圧が0.005~50mmHgの少なくとも一つ以上の溶媒に溶解または分散していることが望ましい。渇きにくい溶媒を用いることによりインク組成物がノズル孔で乾燥し、増粘、凝集、固型分の付着が起こることを防ぐことができる。しかし、蒸気圧が0.005mmHgを下回るような溶媒は、成膜過程で溶媒の除去が困難であるため適さない。

[0122]

このような溶媒としては、2-xチルー1, 3-ヘキサンジオール、2, 2, 4-トリメチルー1, 3-ペンタンジオール、2-ピロリドン、N-ヒドロキシェチルー2-ピロリドン、 $\gamma-$ ブチロラクトン、N-メチルー2-ピロリドン(NMP)、1、3-ジメチルー2-イミダゾリジノン(DMI)およびその誘導体などの非プロトン性環状極性溶媒、またはカルビトールアセテート(CA)、ブチルカルビトールアセテート(BCA)などのグリコールエーテル系酢酸が挙げられる。CA, BCA等の溶媒は成膜性を上げる点でも有効である。

[0123]

一方、メタノール(MeOH)、エタノール(EtOH)、プロピルアルコール等の低級アルコールは表面張力、粘度の調製に有効であるが、揮発性が高いため、20wt%以下であることが望ましい。

[0124]

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明する。本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

下記に示す様な数nmの粒径の安定分散した金属ナノ粒子ペーストをインク組成物として用いた。

本実施例において使用する導電性材料は、以下に挙げるものである。

- (1) 金微粒子:平均粒径6 n m (タムラ化研株式会社製)
- (2) 銀微粒子:平均粒径 5 n m (タムラ化研株式会社製)
- (3) 銅微粒子:平均粒径8 n m (タムラ化研株式会社製)
- (4) In微粒子:平均粒径5nm (日本アルファメタルズ株式会社製)
- (5)導電性カーボン微粒子:平均粒径5nm(花王株式会社製)
- (6) 導電性樹脂:平均粒径7 n m (ライオン株式会社製)
- (7) 異方性導電樹脂:平均粒径8 n m (ソニーケミカル株式会社製)
- (8) 異方性導電樹脂:平均粒径5 nm (ソニーケミカル株式会社製)

[0125]

(実施例1)

温水ジャケットと内部に攪拌装置を備えたステンレス製の耐圧容器(内容量 5

L) に平均粒径6 nmの金微粒子(タムラ化研株式会社製)を固形分換算で5 g 入れた後、二酸化炭素ガスを高圧で導入した。

耐圧容器を加熱し、容器内を 50 ± 1 \mathbb{C} 、 200 ± 5 気圧の超臨界状態に5 分間保ち、顔料を溶解させた。

その後、容器内に下記の界面活性剤の25%水溶液2gと35mlの1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを導入し、ステンレス製の耐圧容器から二酸化炭素を放出して、導電性材料を析出させ分散液1を調製した。

得られた分散液1の42gに対し、下記に示すその他の組成物構成材料を添加し、よく攪拌した後0.5ミクロンのフィルターでろ過し、インク組成物1を得た。

表5に分散液の分散状態、フィルターの状態及びインク組成物1の性質を示す。。

導電性材料:平均粒径6 n mの金微粒子(タムラ化研株式会社製) 5 w t %

分散剤:スチレンアクリル樹脂 5 w t %

活性剤: (II-2) 2 w t %

湿潤剤:グリセロール18%

溶剤:1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン35wt%

溶剤: N-メチルー2-ピロリドン11wt%

合計: 1. 4 - ブタンジオール 2 4 w t %

[0126]

(実施例2)

平均粒径5 n mの銀微粒子(タムラ化研株式会社製)を用いた以外は、実施例1と同様な操作で分散液2とインク組成物2を得た。

表5に分散液2の分散状態、フィルターの状態及びインク組成物2の性質を示す。

導電性材料:平均粒径5 n mの銀微粒子(タムラ化研株式会社製) 5 w t %

分散剤:スチレンアクリル樹脂5wt%

活性剤: (II-3) 1 w t %

活性剤: (III-1) 1. 2 w t %

ページ: 52/

湿潤剤:グリセロール18wt%

溶剤:1,3ージメチルー2ーイミダゾリジノン35wt%

溶剤: N-メチル-2-ピロリドン11wt%

溶剤: 1, 4 - ブタンジオール23.8 w t %

[0127]

(実施例3)

平均粒径8 n mの銅微粒子(タムラ化研株式会社製)を用いた以外は、実施例 1 と同様な操作で分散液3とインク組成3を得た。表5に分散液3の分散状態、フィルターの状態及びインク組成物3の性質を示す。

導電性性材料:平均粒径8 n mの銅微粒子(タムラ化研株式会社製)5 w t %

分散剤:スチレンアクリル樹脂5wt%

活性剤: (II-2) 1 重量%

活性剤: (VI) R: CgH₁g k:12 1重量%

湿潤剤:グリセロール18%

溶剤:1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン35wt%

溶剤: N-メチル-2-ピロリドン11wt%

合計: 1, 4 - ブタンジオール 2 4 w t %

[0128]

(実施例4)

平均粒径5 nmのIn微粒子(日本アルファメタルズ株式会社製)を用い、実施例1と同様な操作で分散液4とインク組成物4を得た。表5に分散液4の分散状態、フィルターの状態及びインク組成物4の性質を示す。

導電性材料:平均粒径5 n mの I n 微粒子(日本アルファメタルズ株式会社製) 5 w t %

分散剤:スチレンアクリル樹脂5wt%

活性剤: (II-4) 1 重量%

活性剤: (V) p、q=20 0.8重量%

湿潤剤:グリセロール18%

溶剤:1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン35wt%

溶剤: N-メチル-2-ピロリドン11wt%

合計:1, 4-ブタンジオール24.2wt%

[0129]

(実施例5)

平均粒径5 n mの導電性カーボン微粒子(花王株式会社製)を用い、実施例1において、二酸化炭素を高圧で導入する代わりに、常温常圧でトルエン200 m l を導入し、その後、常圧のまま50℃で5分間保ち、導電性材料を溶解した後、下記インク組成物で示す界面活性剤の25%水溶液2gと1,3ージメチルー2ーイミダゾリジノン35gを添加し、その後トルエンを揮発させ、導電性材料を析出させ分散液5を調製した。

得られた分散液 4 2 gに対し、下記に示す残りのインク組成物を添加し、よく 攪拌した後 0.5 ミクロンのフィルターでろ過し、インク組成物 5 を得た。表 5 に分散液 5 の分散状態、フィルターの状態及びインク組成物 5 の性質を示す。

導電性材料:平均粒径の導電性カーボン微粒子(花王株式会社製) 5 w t %

分散剤:スチレンアクリル樹脂 5 w t %

活性剤: (I-5) 0. 4 重量%

活性剤: (IV) R: C₁₀H₂₁ K: 71重量%

湿潤剤:グリセロール18%

溶剤:1.3-ジメチル-2-イミダゾリジノン35wt%

溶剤: N-メチル-2-ピロリドン11wt%

合計:1, 4 - ブタンジオール 2 4. 6 w t %

[0130]

(実施例6)

平均粒径7 n mの導電性樹脂(ライオン株式会社製)を用いた以外は、実施例 5 と同様な操作で、分散液6 とインク組成物6 を得た。表5 に分散液6 の分散状態、フィルターの状態及びインク組成物6 の性質を示す。

導電性材料:平均粒径7 n m の 導電性樹脂 (ライオン株式会社製) 5 w t % 分散剤:スチレンアクリル樹脂5 w t %

ページ: 54/

活性剤: (II-1) 0. 3 重量%

活性剤: (IV) p+q=15 0.5重量%

活性剤: (IV) の活性剤 p+q=0 0.5重量%

湿潤剤:グリセロール18%

溶剤: 1, 3 - ジメチルー2 - イミダゾリジノン35 w t %

溶剤:N-メチル-2-ピロリドン11wt%

合計:1, 4-ブタンジオール24.7wt%

[0131]

(実施例7)

平均粒径8 nmの異方性導電樹脂(ソニーケミカル株式会社製)を用いた以外は、実施例5と同様な操作で、分散体7とインク組成物7を作製した。表5に分散液7の分散状態、フィルターの状態及びインク組成物7の性質を示す。

導電性材料:平均粒径8 n mの異方性導電樹脂(ソニーケミカル株式会社製) 5 w t %

分散剤:スチレンアクリル樹脂5wt%

活性剤: (II-4) 0.6 重量%

活性剤: (V) p、q=20 0.4重量%

湿潤剤:グリセロール18%

溶剤:1、3-ジメチルー2ーイミダゾリジノン35wt%

溶剤: N-メチル-2-ピロリドン11wt%

合計:1, 4 ー ブタンジオール 2 5 w t %

[0132]

(実施例8)

平均粒径5 nmの異方性導電樹脂(ソニーケミカル株式会社製)を用いた以外は、実施例5と同様な操作で、分散体8とインク組成物8を作製した。表5に分散液8の分散状態、フィルターの状態及びインク組成物8の性質を示す。

導電性材料:平均粒径5 n mの異方性導電樹脂(ソニーケミカル株式会社製) 5 w t %

分散剤:スチレンアクリル樹脂 5 w t %

ページ: 55/

活性剤: (IV) p+q=15 1重量%

活性剤: (IV) R: C₁₀H₂₁ K:7 1.5重量%

湿潤剤:グリセロール18%

溶剤:1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン35wt%

溶剤: N-メチル-2-ピロリドン11wt%

合計:1, 4-ブタンジオール23.5wt%

[0133]

実施例1~8で作った各分散液の状態と各インク組成物の性質を下記表5に示す。

【表5】

	微粒子(平均粒径)	各分散液1	フィルターの	各インク組成物1	
		~8の状態	状態	~8の性質	
実施例1	金6 nm	均一	殆ど詰まりな	使用可能	
			し		
実施例2	銀5 n m	均一	詰まりなし	使用可能	
実施例3	銅8 n m	均一	詰まりなし	使用可能	
実施例4	In5nm	均一	詰まりなし	使用可能	
実施例5	導電性カーボン5 n m	均一	詰まりなし	使用可能	
実施例6	導電性樹脂7 [°] nm	均一	詰まりなし	使用可能	
実施例7	異方性導電樹脂8 n m	均一	詰まりなし	使用可能	
実施例8	異方性導電樹脂8 n m	均一	詰まりなし	使用可能	

[0134]

(導電性接着層インク組成物の物性値評価)

実施例1~8迄の各インク組成物について、表6に粘度、表面張力、インクジ

ェット用ヘッドのインク吐出ノズル面を構成する材料に対する接触角、吐出性、パターニング性および成膜性を評価した結果を示す。インク組成物の物理的性質 および吐出特性については以下の方法で評価した。

- ①粘度:E型粘度計により20℃における値を測定した。
- ②表面張力:プレート法により同じく20℃における値を測定した。
- ③接触角:インクジェット用ヘッドのインク吐出ノズル面を構成する材料 (Niーテトラフルオロエチレン共析メッキ撥水層)上での静的接触角として測定した。
- ④吐出特性:インクジェットプリンター用ヘッド(リコー製IPSIO Jet 300)を用いた。飛行曲がりはヘッドと基板の距離を0.6mmにしたときの基板上でのインク液滴の着弾ばらつきを測定した。ノズル孔の目詰まり頻度として、インク組成物を連続吐出(周波数7200Hz)し、析出したインク組成物の固型分等によりノズル孔が目詰まりし、吐出不能になった状態に至るまでに要する時間を測定した。
- ⑤パターニング性、成膜性:図2 (F) に示すような、ウェーハ (10) の一面 (10A) に複数形成されたアルミニウム等でなるパッド (11) の周端部をパッシベーション膜 (12) で覆い、当該ウェーハ (10) の一面 (10A) を電気的に保護する。

次に、インクジェット装置のインクジェットヘッドからはんだ微粒子を含有するインク組成物(4p1)を、図2(F)に示したパッドに吐出し、室温、真空中で溶媒を除去した後、大気中100 $\mathbb C$ 、10 分熱処理して形成された膜の膜質(凝集、平坦性等)を顕微鏡で観察した。パッドは 20μ m径で開口したパッド径を有するものである。

図9(a)(b)は、パターニングを示す図である。

[0135]

表6に示すように、吐出性、パターニング性、成膜性とも充分、実用レベルに 達するものであった。

[0136]

【表 6】

	粘度(mPa·s	表面張力(mN/m)	接触角(゜)	目詰まり頻度(sec)	飛行ばらつき(µm)	パターニング性	成膜性
実施例1	9.51	42.6			±20	0	0
実施例2	8.72	41.9	44.9	>1000	±25	0	0
実施例3	8.95	42.5	38.4	>1000	±25	0	0
実施例4	8.51	44.2	34	>1000	±20	0	0
実施例5	8.08	40.9	31	>1000	±20	0	0
実施例6	9.12	42.1	48.5	>1000	±20	0	0
実施例7	8.34	45.4	34.9	>1000	±25	0	0
実施例8	8.28	48.3	35.2	>1000	±25	0	0

[0137]

(転写方式によるバンプ作製)

実施例1~8で作製した導電性接着層形成用インク組成物を用いて下記組み合わせによりはんだバンプ転写シートを作製した。

先ず、ICチップ(図示せず)が形成された半導体ウェーハを用意し、該ウェーハ上のアルミパッド電極(図示を省略)上に、ハンダボールを接合可能とするための導電性接着層(電極部)を形成した。導電性接着層(電極部)は、半導体ウェーハのアルミパッド電極上に、実施例 $1 \sim 8$ で作製した導電性接着層形成用のインク組成物を用いて、インクジェットプリント装置のヘッド(リコー製 IP SIO Jet300)の駆動電圧、周波数、パルス幅をかえ、 20μ mの開口径を有するパッド上に4p1吐出し、パターニング塗布を行なった。塗布後、真空中(1torr)、室温、20分という条件で溶媒を除去し、膜厚 2μ mになるまで繰り返し吐出と溶媒の除去を繰り返した。その後、窒素雰囲気中、150 \mathbb{C} (ホットプレート上)、2 時間の熱処理により導電性接着層を形成した。

はんだボール上への導電性接着層形成インクの塗布も同様にして厚み 2μ mになるまで繰り返し吐出と溶媒の除去を繰り返した。その後、窒素雰囲気中、150 $^{\circ}$ C(ホットプレート上)、2時間の熱処理により導電性接着層を形成した。

下記導電性接着層インク組成物とは、実施例 1~8で作製したインク組成物を 意味する。

[0138]

【表7】

バンプ番号	バンプ転写シート	導電性接着層インク組	導電性層形成側
		成物	
# 1	# 1	実施例 1	パッド側
# 2	# 2	実施例 2	パッド側
#3	#3	実施例 3	パッド側
# 4	# 4	実施例 4	パッド側
# 5	# 1	実施例 5	パッド側
# 6	# 2	実施例 6	パッド側
# 7	# 3	実施例 7	パッド側
#8	# 4	実施例8	パッド側

[0139]

【表8】

バンプ番号	バンプ転写シート	導電性接着層インク組	導電性層形成側
		成物	
# 9	# 1	実施例 1	バンプ側
#10	# 2	実施例 2	バンプ側
#11	# 3	実施例3	バンプ側
#12	# 4	実施例4	バンプ側
#13	# 1	実施例 5	バンプ側
#14	# 2	実施例 6	バンプ側
#15	# 3	実施例 7	バンプ側
#16	# 4	実施例8	バンプ側

[0140]

(従来方式による作製例)

次に、実施例によるバンプ形成方法と従来方式によるはんだバンプ形成方法と を比較するようにする。

従来方式によるバンプ形成方法による比較用バンプは、図10(A)~(E)に示す以下の手順によってウエハ(40)の一面(40A)のパッド(41)上に形成することができる。すなわち、まず図10(A)に示すように、ウエハ(40)の一面(40A)に複数形成されたアルミニウム等でなるパッド(41)の周端部をパッシベーション膜(42)で覆い、当該ウエハ(40)の一面(40A)を電気的に保護する。

[0141]

次いで、図10(B)に示すように、ウエハ(40)の一面(40A)の各パッド(41)にそれぞれ応じた開口部を有するメタルマスク(図示せず)をこれら各パッド(41)を露出させるようにウエハ(40)の一面(40A)に載置する(又は、各パッド(41)をそれぞれ露出させるようにフォトレジスト膜を形成する)。続いて、ウエハ(40)をスパッタ装置に装填し、スパッタ法によって当該ウエハ(40)の一面(40A)にパッド(41)とバンプ(13)との密着性を向上し得るクロム等でなる接着層(44)と銅等でなるバリアメタル層(45)とを順次積層形成してこれら接着層(44)及びバリアメタル層(45)でなるBLM膜層(46)を積層形成する。

この後、ウエハ (40) の一面 (40A) に載置されたメタルマスクを取り除く (又は、フォトレジスト膜を剥離する) と共に、当該メタルマスク (又は、フォトレジスト膜) 上に積層形成された BLM膜層 (46) を除去する。これにより、ウエハ (40) の一面 (40A) の各パッド (41) 上には、BLM膜層 (16) が積層形成される。

[0142]

次いで、図10(C)に示すように、ウエハ(40)の一面(40A)にフォトレジスト膜(47)を積層形成し、当該フォトレジスト膜(47)を各BLM膜層(46)に応じて露光した後、現像して各BLM膜層(46)を露出させる。この後、図10(D)に示すように、メッキ法及び蒸着法の手法によってそれぞれウエハ(40)の一面(40A)に鉛及び錫でなるバンプ材料(48)を積

層形成する。この後、ウエハ (40)の一面 (40A) に積層形成されたフォトレジスト膜 (47)を剥離すると共に、当該フォトレジスト膜 (47)上に積層形成されたバンプ材料 (48)を除去する。これにより、各BLM膜層 (46)上にはそれぞれバンプ材料 (48)が積層形成される。

ただし、この従来方式によるバンプ形成方法においては、メッキ法を適用して各BLM膜層(46)上にそれぞれバンプ材料(48)が形成されているウエハ(40)として、例えば田中貴金属販売株式会社製のウエハ(40)を購入した。また、蒸着法を適用して各BLM膜層(46)上にそれぞれバンプ材料(48)が形成されているウエハ(40)として、例えば日本IBM株式会社製のウエハ(40)を購入した。

[0143]

続いて、図10(E)に示すように、メッキ法及び蒸着法の手法によって各BLM膜層(46)上にそれぞれバンプ材料(48)が形成されたウエハ(40)の一面(40A)にフラックス(図示せず)として、例えば千住金属工業株式会社製のデルタラックス530(製品名)を塗布する。なお、このフラックスは、6インチウエハ1枚に対して5.0~6.0g程度となるように塗布されている

次いで、窒素(N_2)ソルダ加熱溶融装置(図示せず)として、例えば株式会社大和製作所製の N_2 Solder Reflow System NRY-101V6LV(製品名)を用いて、当該 N_2 ソルダ加熱溶融装置内部の $25\sim30$ pp m程度の酸素(O_2)濃度を有する窒素雰囲気中においてウエハ(40)の各BLM膜層(46)上にそれぞれ形成されたバンプ材料(48)を加熱溶融する。これによりバンプ材料(48)は溶融して鉛と錫とが合成され、球形状でなる比較用バンプ(48A)を形成する。

[0144]

なお、図11に示すように、この N_2 ソルダ加熱溶融装置では、内部に第1ゾーン〜第6ゾーンまでの設定温度の異なる6つのゾーンを有し、これら各第1〜第6ゾーンはそれぞれホットプレート又は赤外(IR)ヒータによって所定の温度に設定されている。また、この N_2 ソルダ加熱溶融装置では、ウエハ(40)

を各第1~第6ゾーン内においてそれぞれ所定時間停止させ、当該ウエハ (40) をそれぞれの設定温度によって加熱する。

ここで、まずこの N_2 ソルダ加熱溶融装置においてホットプレートを用いて温度設定した場合、第1ゾーンを100 \mathbb{C} 程度に設定して第2のゾーンを150 \mathbb{C} 程度に設定し、続く第3ゾーンを250 \mathbb{C} 程度に設定してウエハ(40)のパッド(41)上に形成されたバンプ材料(48)を段階的に加熱する。また第4 ゾーンを350 \mathbb{C} 程度に設定して当該第4 ゾーンにおいてウエハ(40)のBLM膜層(46)上のバンプ材料(48)を加熱溶融する。さらに、第5 ゾーンを200 \mathbb{C} 程度に設定すると共に、第6 ゾーンを100 \mathbb{C} 程度に設定してウエハ(40)のBLM膜層(46)上において加熱溶融されたバンプ材料(48)を段階的に冷却し、当該ウエハ(40)の各パッド(41)上にそれぞれBLM膜層(46)を介して比較用バンプ(48A)を形成する。

[0145]

一方、この N_2 ソルダ加熱溶融装置において赤外ヒータを用いて温度設定した場合、第1ゾーンを150 \mathbb{C} 程度に設定して第2のゾーンを250 \mathbb{C} 程度に設定し、続く第3 ゾーンを350 \mathbb{C} 程度に設定してウエハ(40)のBLM膜層(46)上に形成されたバンプ材料(48)を段階的に加熱する。また第4 ゾーンを400 \mathbb{C} 程度に設定して当該第4 ゾーンにおいてウエハ(40)のBLM膜層(46)上のバンプ材料(48)を加熱溶融する。さらに、第5 ゾーンを350 \mathbb{C} 程度に設定すると共に、第6 ゾーンを250 \mathbb{C} 程度に設定してウエハ(40)のBLM膜層(46)上において加熱溶融されたバンプ材料(48)を段階的に冷却し、当該ウエハ(40)の各パッド(41)上にそれぞれBLM膜層(46)を介して比較用バンプ(48A)を形成する。

なお、この N_2 ソルダ加熱溶融装置における各第1~第6 ゾーン毎のウエハ(40)の停止時間は、第1 ゾーンでは30 秒程度として第2 ゾーンでは40 秒程度とし、続く第3 ゾーンでは50 秒程度とする。また第4 ゾーン及び第5 ゾーンでは40 秒程度とし、続く第6 ゾーンでは60 秒程度とする。

[0146]

また、比較用バンプ(48A)を形成する方法としては、メッキ法及び蒸着法

に加え、はんだディップ法の手法も用いるようにした。ここで、このはんだディップ法の場合には、パッド(41)上にBLM膜層(46)が積層形成されたウエハ(40)の一面(40A)のパッシベーション膜(42)上にソルダレジスト膜(47)を積層形成する。この後、ウエハ(40)の一面(40A)にフラックスとして、例えば千住金属工業株式会社製のデルタラックス530(製品名)を塗布する。この後、バンプ材料(48)の鉛及び錫の重量全体を100%とした場合、鉛の重量を90~98%の任意の割合となるように予め選定すると共に、錫の重量を鉛の重量に応じて10~2%の任意の割合となるように予め選定し、これら鉛及び錫(バンプ材料(48))を380℃程度の温度で溶融させてディップ槽中に入れる。

[0147]

次いで、ディップ槽中の溶融された鉛及び錫にウエハ(40)を浸漬し、当該ウエハ(40)の各パッド(41)上にそれぞれ積層形成されたBLM膜層(46)上に溶融した鉛及び錫を形成する。これにより各BLM膜層(46)上にはそれぞれ溶融した鉛及び錫の表面張力とフラックスの作用とによって球状にまとまり、比較用バンプ(48A)が形成される。

このようにして、メッキ法、蒸着法及びはんだディップ法の手法によってそれぞれ比較用バンプ(48A)が形成されたウエハ(40)を、まず50℃程度の温度にしたグリコール系洗浄剤として、例えば旭化成工業株式会社製のエリーズM9000(製品名)中に浸漬して20分間程度揺すって洗浄した。次いで、ウエハ(40)を室温と同じ程度の温度にした洗浄剤として、例えば関東化学株式会社製の2-プロパノール(イソプロパノール)に浸漬して10分間程度揺すって洗浄した。これによりウエハ(40)のパッシベーション膜(42)上に残存するフラックスを洗浄した。かくしてウエハ(40)の各パッド(41)上にそれぞれ比較用バンプ(48A)を形成することができる。

[0148]

(実施例と比較例の特性比較)

ここで、実施例1~8により形成されたバンプ(以下、これらを第1のバンプ ~第16のバンプと呼ぶ)と従来方式によるバンプ形成方法を用いて形成された 3種類の比較用バンプ(48A)(以下、これらを第1の比較用バンプ、第2の 比較用バンプ及び第3の比較用バンプと呼ぶ)とを、バンプの外観及びバンプの 断面の観察、機械的強度試験、洗浄性試験及び実際にウエハ(40)から切断分 離してなるICチップを配線基板上に実装した場合の信頼性試験によって比較し た。

[0149]

まず、バンプの外観及びバンプの断面の観察では、金属顕微鏡として、例えば株式会社ニコン製のOPTIPHOT XUW-M(製品名)を用いて、40倍に拡大したバンプの外観を目視観察するようにした。また、電子顕微鏡(以下、これをSEMと呼ぶ)として、例えば日本電子株式会社製のSCANNINGMICROSCOPE JSM-5300LU(製品名)を用いて、1000~3000倍に拡大したバンプの外観及びバンプの断面を観察するようにした。

[0150]

また、バンプの機械的強度試験では、バンプ強度試験機として、例えば株式会社レスカ製のPULL TESTER TYPE PTR-01 (製品名)を用いて、Y distance 0.2mm、Speed 0.1-1.0mm/s、0.1、Location μ 、5の条件において、バンプに対するシエアー試験及び引っ張り強度試験を行なった。まず、シエアー試験においては、ウエハ (40)の厚み方向に対して直交する方向からバンプの所定位置に力を加え、当該バンプが千切れるときの強度を測定するようにした。また、引っ張り強度試験においては、ウエハ (40)の一面 (40A)から離れる方向にバンプを引っ張り、当該バンプがパッド (41) (第1~第16のバンプの場合)又はBLM膜層 (46) (比較用バンプ (48A)の場合)から剥がれるときの強度を測定するようにした。

[0151]

洗浄性試験は、バンプ形成時、フラックスを用いる従来方式によるバンプ形成 方法によって形成された比較用バンプ(48A)にのみ行なった。すなわち、洗 浄性試験では、フラックスを洗浄した後、ウエハ(40)のパッシベーション膜 (42)上に残存するフラックス等(以下、これを残さ物と呼ぶ)の有無を観察 した。

なお、残さ物の観察には金属顕微鏡として、例えば株式会社ニコン製のOPT IPHOT XUW-M (製品名)を用いて40倍に拡大して観察し、SEMとして、例えば日本電子株式会社製のSCANNING MICROSCOPE JSM-5300LU (製品名)を用いて1000~3000倍に拡大して観察するようにした。

[0152]

信頼性試験では、冷熱衝撃プログラム試験、イオンマイグレーション試験及び高温保持試験を行なった。まず、冷熱衝撃プログラム試験においては、冷熱衝撃試験装置として、例えばタバイエスペック株式会社製のESPEC THERM AL SHOCK CHAMBER TSB-2、又はTSV-40st(製品名)を用いて、当該装置内部の雰囲気温度を $-30\sim150$ での範囲でサイクル的に変化させ、この装置内部においてバンプとパッド(41)との接合部分のクラック発生の有無を確認するようにした。

なお、この冷熱衝撃試験装置は、当該装置内部を1時間程度の間ほぼ-30 の温度に保ち、この後、30 分程度の時間をかけてほぼ150 での温度まで昇温させ、この150 で程度の温度をほぼ1時間程度の間保ち、さらにこの後、30 分程度の時間をかけて-30 で程度の温度まで降温させるような3 時間でなる1 サイクルの温度変化を順次繰り返すようになされている。

[0153]

また、イオンマイグレーション試験では、イオンマイグレーション試験機として、例えば楠本化成株式会社製のイオンマイグレーション計測システムSIR10(製品名)を用いて、予め所定の温度及び湿度に設定された高温高湿下においてICチップの各パッド(41)上に形成されたバンプのうち、隣り合うバンプに電界をかけ、陰極側に析出する金属イオンによって生じるこれら隣り合うバンプの短絡の有無を確認するようにした。

[0154]

さらに、高温保持試験では、高温保持試験機として、例えば株式会社アドバン テスト製の恒温恒湿槽(製品名)を用いて、120℃及び210℃の各温度に保 持された雰囲気中におけるバンプとBLM膜層(46)との相互拡散によるBL M膜層(46)の劣化の状態を測定するようにした。

[0155]

このような各種比較試験に基づくこれら第1~第16のバンプと第1~第3の 比較用バンプとの予測される比較結果を表9に示す。

表9に、インクジェット方式によって形成された本発明の第1~第4のはんだバンプと、従来方式によって形成された第1~第3の比較用バンプについて行なった試験結果を示すが、本発明の第5~第16のはんだバンプについては第1のはんだバンプと同じ結果が得られた。

[0156]

表9に示すように、まず、金属顕微鏡による観察において、第1~第3の比較 用バンプでは表面が黒化しており、異形バンプ及び飛散バンプが多数発生し、これら異形バンプ及び飛散バンプ等によって隣り合う比較用バンプ(48A)同士 が接触する等してブリッジも発生する。

すなわち、図12(A)及び当該図12(A)を拡大した図12(B)及び(C)に示すように、ウエハ(40)の各パッド(41)上にそれぞれ形成された比較用バンプ(48A)の周辺部には、それぞれ複数の飛散バンプ(60)が発生していると共に、当該飛散バンプ(60)と接触してなる異形バンプ(61)が観察される。

これに対して第1~第16のバンプでは、図13に示すように、表面に光沢を有すると共に理想的な球形状でなり、表面性及び形状が良好なバンプが観察される。

[0157]

【表9】

	第1の	第2の	第3の	第4の	第1の	第2の	第3の
V	パンプ	バンプ	パンプ	パンプ	比較用パンプ	比較用パンプ	比較用バンフ
顯微鏡観察 (外観)	光沢、表面性 形状良好 理想的な球状	向じく	同じく	同じく	表面が黒化し、異形 バンプ及び飛散パンプ 多数、ブリッジ多し	同じく	同じく
SEM観察 (外観及び 断面)	パツドと パンプとの 雷着良好	同じく	同じく	同じく	ボイド多発クラック 多発異形パンプ多し BLM膜層拡散大	何じく	同じく
シエアー試験 (強度)	10gf OK	同じく	何じく	同じく	5gf NG	何じく	同じく
引っ張り試験	1600gf 0X	同じく	同じく	同じく	500gf NG	同じく	同じく
洗净性試験					展色残さ物及び . 白色残さ物がみえる	同じく	同じく
冷熱衝撃プロ グラム試験 -30~150℃	1000サイクル OK (規格)	何じく	同じく	同じく	500サイクル . でNG	同じく	飼じく
は次化プレッシン	1000hr 0K (規格)	同じく	同じく	同じく	500hr TRG	聞じく	同じく
高温保持試験 1.20℃	120℃及び210℃ とも1000hr 0K	何じく	同じく	同じく	120°C , 500hr TNG	同じく	周じく
210°C	(規格)	1101	173	'30 (210°C . 100hr TNG	同じく	同じく

[0158]

一方、SEMによる観察では、第1~第3の比較用バンプの断面を観察すると、比較用バンプ(48A)内部のボイド及びクラックが多数確認されると共に、これらボイド及びクラックによる異形バンプが多数確認される。また、ウエハ(40)のパッド(41)上のBLM膜層(46)と比較用バンプ(48A)とが粗相互拡散して、当該BLM膜層(46)の劣化が確認される。

すなわち図14(A)~(C)に示すように、ウエハ(40)のパッド(41)上のBLM膜層(46)上に形成されたバンプ材料(48)(図14(A))を加熱溶融すると、本来比較用バンプ(48A)は球形状となる(図14(B))。

[0159]

ところがバンプ材料 (48) の鉛及び錫の配合量にばらつきが生じていると、これら鉛と錫との合成が不均一となり、ボイド (65) 及びクラック (66) が生じると共に飛散バンプ (70) が発生する。図17(A)、(B) に上から見たその様子を示す。

これに対して第1~第16のバンプでは、内部にボイド(65)及びクラック(66)は発生せず、ウエハ(40)のパッド(41)上に良好に固着されてい

る。

[0160]

強度試験においてまずシエアー試験では、第 $1\sim$ 第3の比較用バンプは5 kg程度の力で千切れる。これに対して第 $1\sim$ 第16のバンプは10 kg程度の力で千切れる。一方、引っ張り試験では第 $1\sim$ 第3の比較用バンプは500 kg程度の力でBLM膜層(46)から剥がれる。これに対して第 $1\sim$ 第16のバンプは1600 kg程度の力でパッド(41)から剥がれる。

[0161]

なお、シエアー試験における規格は、予めバンプが千切れるときの力が8kg 以上の場合には規格内とし、これより小さい力(8kg未満)の場合には規格外 と定めている。また引っ張り試験における規格は、予めバンプがBLM膜層(4 6)又はパッド(41)から剥がれるときの力が1200kg以上の場合には規 格内とし、これより小さい力(1200kg未満)の場合には規格外と定めてい る。したがって、第1~第3の比較用バンプはシエアー試験及び引っ張り試験に おいて規格外となり、第1~第16のバンプはシエアー試験及び引っ張り試験に おいて規格内となる。

[0 1 6 2]

また、洗浄性試験において、第1~第3の比較用バンプの周囲には、加熱溶融によって黒く焦げたフラックスの残さ物(以下、これを黒色残さ物と呼ぶ)が観察されると共に、バンプ材料(48)の鉛及び錫とフラックスに含まれる有機酸系化合物との化学反応によって生成される有機鉛及び有機錫とでなる白色残さ物が観察される。

すなわち、図15及び図16に示すように、バンプの周囲には多数の黒色残さ物(80)が発生していると共に(図15)、ウエハ(40)のパッシベーション膜(42)上には多数の白色残さ物(81)が発生しており(図16)、これら黒色残さ物(80)及び白色残さ物(81)はウエハ(40)の洗浄では除去しきれずに残存する。

[0163]

さらに、冷熱衝撃プログラム試験では、第1~第3の比較用バンプの場合、試

験開始から500サイクルにおいてこれら第1~第3の比較用バンプとBLM膜層(46)との接合部分にクラックが発生する。これに対して第1~第16のバンプの場合、試験開始から予め定められた規格の1000サイクルを経過してもこれら第1~第16のバンプと導電性接着層(6)との接合部分にはクラックは発生せず、これら第1~第16のバンプと導電性接着層(6)とが固着している。

[0164]

さらに、イオンマイグレーション試験では、第1~第3の比較用バンプの場合、試験開始から500時間程度経過した後、隣り合うバンプ同士が短絡する。これに対して第1~第16のバンプの場合、試験開始から予め定められた規格の100時間を経過しても隣り合うバンプ同士は短絡せず、ウエハ(40)の各パッド(41)上に形成された当初の状態を維持する。

[0165]

一方、210 C程度の温度では試験開始から100 時間程度経過した後、上述と同様にこれら第1~第3の比較用バンプとBLM膜層(46)とが相互拡散する。したがって、この場合もBLM膜層(46)は第1~第3の比較用バンプとウエハ(40)の各パッド(41)とを固着させる所定の強度を維持し難くなる。

[0166]

これに対して第1~第16のバンプの場合には、120℃及び210℃の各温度において試験開始から予め定められた規格の1000時間を経過してもこれら第1~第160バンプとBLM膜層とが相互拡散せず、第1~第160バンプはウエハ(40)の各パッド(41)上に固着されている。

ここで、上述した比較結果に基づいて実施例によるバンプ形成方法と従来方式によるバンプ形成方法とを比較した比較結果を表10に示す。まずバンプの形成工程における廃液処理においては、従来方式によるバンプ形成方法ではバンプ材料形成工程に対し廃液処理が必要であると共に、バンプ材料(48)を加熱溶融した後、フラックスの洗浄工程においても大量の廃液が生じて廃液処理が必要となる。これに対して実施例によるバンプ形成方法では、フラックスの使用量がインクジェット方式で吐出される量だけの非常に少ないため、洗浄工程に用いられる有機溶剤等の廃液を処理する廃液処理設備が容易に構成すること、あるいは不要にすることができ、バンプの形成工程を簡易にすることができる。

[0167]

【表10】

項目	実施例によるバンプ形成方法	従来方式によるバンプ形成方法
廃夜哩	不要	必要
バンプの形成工		種々の工程が必要
程		各工程に時間がかかる
形成バンプの均	ほどんど均一で、ばらつきがない	高さのばらつき、形状のばらつき
 一性		が多い
歩留まり	高小 (ほぼ100%)	高くても90%
経済性	用いられるバンプの全てが使われ	BLM膜層及びバンプになる材料
	る	が1%以下で、他は捨てられる
パッドとの密着	優れている	場合によりとれたりする
性	•	•

[0168]

また、バンプの形成工程を比較すると、従来方式によるバンプ形成方法では、 BLM膜層形成工程及びバンプ材料形成工程が必要であると共に、BLM膜層形 成工程及びバンプ材料形成工程にはそれぞれフォトレジスト膜(47)の形成工程及びフォトレジスト膜(47)の剥離工程が必要である。したがって、バンプの形成工程は煩雑であると共に多大な作業時間を必要とする。これに対して実施例によるバンプ形成方法では、従来方式によるバンプ形成方法のような上述した各工程を必要とせず、バンプの形成工程が簡易である

[0169]

さらに、ウエハ(40)の各パッド(41)上に形成されたバンプの均一性を比較すると、従来方式によるバンプ形成方法ではBLM膜層(46)上に形成されたバンプ材料(48)の鉛及び錫の配合量にばらつきが生じる場合がある。このため、ウエハ(40)の各パッド(41)上にそれぞれ形成された比較用バンプ(48A)は高さ及び形状にばらつきが生じる。これに対して実施例によるバンプ形成方法においては、インクジェット方式により均一な吐出量のインクが塗布され、正確な大きさのバンプが形成することにより、ウエハ(40)の各パッド(41)上にそれぞれ形成されたバンプ(5)はほぼ均一な高さ及び形状でなる。

[0170]

さらに、ウエハ(40)の各パッド(41)上に形成されたバンプの歩留りを 比較すると、従来方式によるバンプ形成方法では、比較用バンプ(48A)の高 さ及び形状にばらつきが生じていると共に、当該比較用バンプ(48A)内部に ボイド及びクラックが発生する。このため、比較的歩留りが良い場合でも90% 程度の歩留りとなる。これに対して実施例によるバンプ形成方法では、インクジェット方式により均一な吐出量のインクが塗布され、正確な大きさのバンプが形 成することにより、ほぼ100%の歩留りとなる。

[0171]

さらに、バンプの形成における経済性を比較すると、従来方式によるバンプ形成方法においては、BLM膜層形成工程及びバンプ材料形成工程におけるフォトレジスト膜(47)の剥離工程において、それぞれウエハ(40)の一面(40A)に積層形成されたBLM膜層(46)及びバンプ材料(48)の重量全体に対する99%以上のBLM膜層(46)及びバンプ材料(48)が除去され、1

%に満たないBLM膜層(46)及びバンプ材料(48)が用いられている。したがって、この従来方式によるバンプ形成方法においてはコストが高くなる。これに対して実施例によるバンプ形成方法では、インクジェット方式により少量の吐出量のインクが塗布され、塗布された材料の全てを用いてバンプが形成されるので、従来方式によるバンプ形成方法に比べて経済性が格段的に向上する。

[0172]

さらに、ウエハ(40)のパッド(41)とバンプとの密着性を比較すると、 従来方式によるバンプ形成方法においては、温度及び湿度等の環境によってBL M膜層(46)(Cr及びCu)と比較用バンプ(48A)(Pb及びSn)と が相互拡散して、比較的短い時間において当該BLM膜層(46)が劣化し、場 合によってはBLM膜層(46)から比較用バンプ(48A)が剥がれることが ある。これに対して実施例によるバンプ形成方法では、導電性接着層(6)とバ ンプ(5)(Pb及びSn)とは相互拡散せず、導電性接着層(6)自体の劣化 のみなので、従来方式によるバンプ形成方法に比べて格段的長い時間、パッド(41)とバンプ(5)とが導電性接着層(6)を介して密着性良く固着される。

したがって、この実施例によるバンプ形成方法においては、従来のバンプ形成 方法のようなBLM膜層形成工程及びバンプ材料形成工程を必要とせず、バンプ の形成工程を簡易にすることができる。

[0173]

さらに、この実施例によるバンプ形成方法においては、インクジェット方式により均一な吐出量のインクが塗布され、正確な大きさのバンプが形成されるので、従来のバンプ形成方法において生じていたバンプの高さのばらつき、バンプ内部のボイド(65)及びクラック(66)や、大きさの異なるバンプ、異形バンプ(61)及び飛散バンプ(60)の発生に起因して発生するブリッジを防止することができる。すなわち、バンプ(5)の表面性、形状及び組成等の物性がほぼ均一なバンプ(5)をパッド(41)上に形成することができ、各パッド(41)上にそれぞれ形成されたバンプ(5)の歩留りを向上させることができる。これに加え、この実施例によるバンプ形成方法では、従来のバンプ形成方法のようなフォトレジスト膜(47)の剥離工程を必要とせず、これによりウエハ(

40)の各パッド(41)上にバンプを形成する場合のコストを低減させることができ、かくしてバンプ形成における経済性を格段的に向上させることができる。

[0174]

さらに、このバンプ形成工程においては、ウエハ(40)の各パッド(41) 上にそれぞれ導電性接着層(6)によってバンプ(5)を形成するようにしたこ とにより、これら各パッド(41)に対する各バンプ(5)の密着強度を各段的 に向上させることができる。これに加え、導電性接着層(6)とバンプ(5)と は相互拡散せず、上述した各パッド(41)に対する各バンプ(5)の密着度を 比較的長時間にわたって維持することができる。

[0175]

さらに、この実施例によるバンプ形成方法においては、従来のバンプ形成方法 に比べて上述した冷熱衝撃プログラム試験、ヒートサーマルショック試験、イオ ンマイグレーション試験及び高温保持試験等の信頼性試験の比較結果から判るよ うに、ウエハ(40)の各パッド(41)上にそれぞれ形成された各バンプ(5)の信頼性を格段的に向上させることができる。

また、このような実施例によるバンプ形成方法によって各パッド(41)上にそれぞれバンプ(5)が形成されてなる半導体装置においては、これら各パッド(41)とそれぞれ対応するバンプ(5)とを導電性接着層(6)によって固着させることにより、これら各パッド(41)とそれぞれ対応するバンプ(5)とを容易に固着させることができる。また、各パッド(41)に対する各バンプ(5)の密着強度を比較的長時間にわたって維持することができる。

[0176]

さらに、以上のように、各パッド(41)とそれぞれ対応するバンプ(5)とを導電性接着層(6)によって固着させるようにしたことにより、各パッド(41)とそれぞれ対応するバンプ(5)とを容易に固着させることができ、かくしてバンプの形成工程における作業時間を大幅に短縮し得る半導体装置を実現することができる。

なお、上述の実施例においては、バンプ形成対象物としてICチップに応じた

I C回路が複数形成されたウエハ(40)を用いるようにした場合について述べたが、本発明はこれに限らず、LSI(Large Scale IC)チップに応じた回路が複数形成されたウエハ、ボールグリッドアレイ(BGA、Ball Grid Array)及びチップサイズパッケージ(CSP、Chip Size Package)等のこの他種々のバンプ形成対象物を用いるようにしても良い。

[0177]

また、上述の実施例においては、インクジェット方式により導電性接着層を形成する場合について述べたが、本発明はこれに限らず、メタルマスク印刷法又はスクリーン印刷法等の手法によって予めウエハ(40)の各パッド(41)上にそれぞれ導電性接着層(46)を形成し、これら導電性接着層(6)上にそれぞれバンプ(5)を形成するようにしても良い。

[0178]

【発明の効果】

以上、詳細かつ具体的な説明より明らかなように、本発明によれば、半導体素子の外部電極パッド上に、導電性接着層をインクジェット方式により形成し、はんだボールを転写するか、あるいははんだボール上に導電性接着層を形成し、これをパッド上に転写することにより、従来のバンプ形成方法に比べて、低コストで簡易迅速にバンプを形成することができ、かくしてバンプの形成工程における作業時間を大幅に短縮し得るバンプ形成方法を実現することができる。また、中間金属層の代わりに導電性接着層をインクジェット方式により形成することによりこれまでの中間金属層を作製する煩雑な工程と溶剤処理工程とが不要になった

さらに、超臨界流体もしくは亜臨界流体工程を用いた、吐出性、パターニング性および成膜性に優れたはんだ合金層形成用インク組成物およびフラックス層形成用インク組成物および導電性接着層形成用インク組成物を提供することができた。また、該インク組成物を用いることで、従来のバンプ形成方法に比べて、インクジェット方式により低コストで簡便かつ容易にパターン形成でき、かくしてバンプの形成工程における作業時間を大幅に短縮し得るバンプ形成方法を実現す

ることができた。

さらに、これまで作製が困難であったバンプ径が 10μ m以下あるいは 5μ m 以下あるいは 1μ m以下の特性の優れたバンプを形成することができた。

また、この実施例によるバンプ形成方法においては、フラックスの使用が不要なため、洗浄工程に用いられる有機溶剤等の廃液を処理する廃液処理設備を不要にすることができ、バンプの形成工程をさらに簡易にすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例によるバンプ形成方法に用いるバンプ転写シートの構成を示す図である

【図2】

実施例によるバンプ形成手順を示す図である。

【図3】

実施例によるバンプ形成手順を示す別の図である。

【図4】

ウエハのパッド上に形成されたバンプの様子を示す図である。

【図5】

ウエハの各パッド上にそれぞれ形成されたバンプの様子を示す図である。

【図6】

超臨界流体装置の略図である。

【図7】

本発明のバンプ形成方法に用いられるインクジェット用プリンターヘッドの構造の一例を示す平面斜視図である。

【図8】

本発明のバンプ形成方法に用いられるインクジェット用プリンターヘッドのノ ズル部分の構造の一例を示す断面図である。

【図9】

本発明の実施例において、インク組成物のパターニング性、成膜性評価に用いるテストセルを示す図である (パッド等省略した大まかな該略図である)。

【図10】

比較用バンプの形成手順を示す略線的断面図である。

【図11】

実施例によるウエットバック処理の温度プロファイルを示す略線図である。

【図12】

ウエハのパッド上に形成された比較用のバンプの様子を示す略線的断面図である。

【図13】

実施例によるフラックスを用いて形成されたバンプの形状を示す略線図である

【図14】

比較用バンプにおける異形バンプ及び飛散バンプの様子を示す略線図である。

【図15】

比較用バンプの形成によって発生したフラックス残さ物の説明に供する略線図 である。

【図16】

比較用バンプの形成によってパッシベーション膜上に発生した白色残さ物の説明に供する略線図である。

【図17】

従来のフラックスを用いて形成されたはんだバンプの形状を示す図である。

【符号の説明】

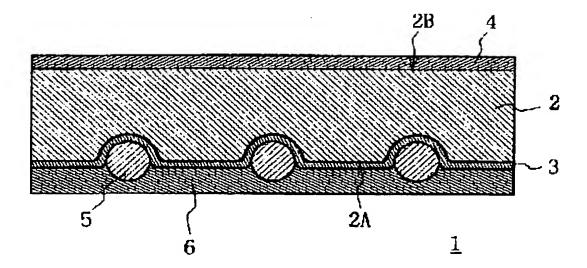
- 1 ハンダボール転写シート
- 2 基材
- 2 B 基材の他面
- 3 剥離層
- 4 アクリル樹脂層
- 5 ハンダボール
- 6 導電性接着層
- 6 A 導電性接着層の所定領域

- 10 ウエハ
- 10A ウエハの一面
- 11 パッド
- 12 パッシベーション膜
- 14 はんだバンプ
- 16 はんだバンプ
- 18 はんだバンプ
- 20 インクジェット用ヘッド
- 21 ノズルプレート
- 22 仕切部材
- 23 ノズル孔
- 2 4 振動板
- 25 圧電素子
- 26 インク導入孔
- 27 インク室
- 28 供給口
- 29 液溜り
- 31 電極
- 32 撥インク層
- 33 ノズル面
 - 40 ウエハ
 - 40A ウエハの一面
 - 41 パッド
 - 42 パッシベーション膜
 - 4 4 接着層
 - 45 バリアメタル層
 - 46 中間金属層
 - 47 フォトレジスト膜
 - 48 バンプ材料

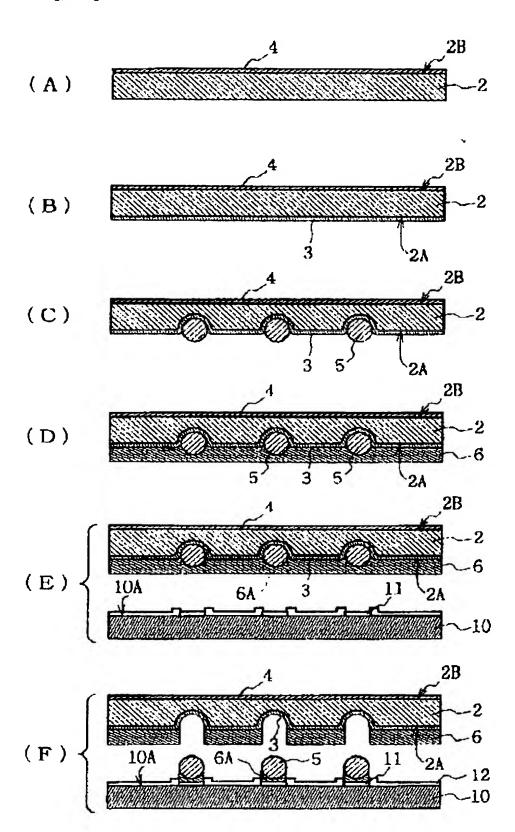
- 48A 比較用バンプ
- 50 隔壁
- 5 1 基板
- 52 インクジェット装置
- 53 インクジェットヘッド
- 54 インク組成物
- 60 飛散バンプ
- 61 異形バンプ
- 65 ボイド
- 66 クラック
- 80 黒色残差
- 81 白色残差
- 101 タンク
- 102 ポンプ
- 103 容器
- 104 フィルター
- 105 溶媒との混合
- 106 背圧弁
- 107 採集
- 108 圧力計
- 109 予熱部
- 110 保温部

【書類名】 図面

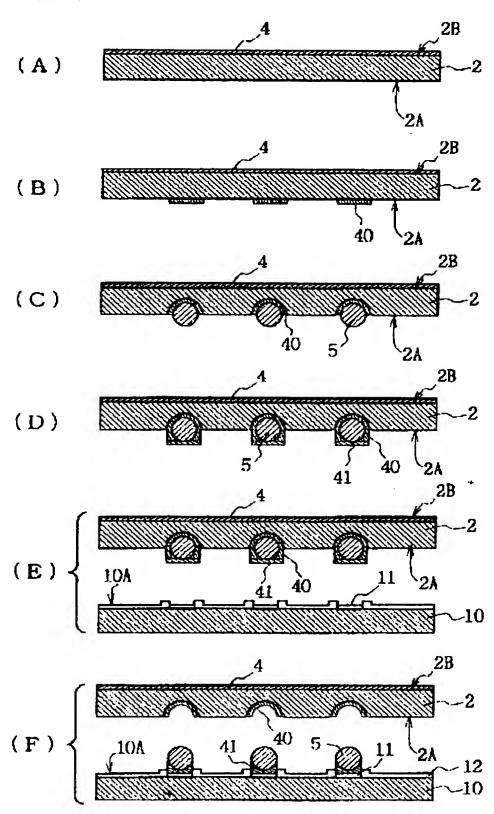
【図1】



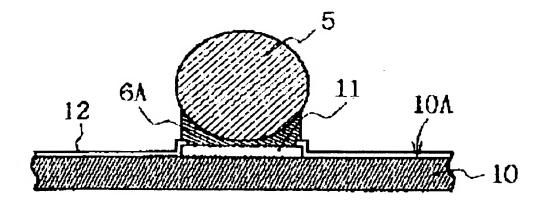
【図2】



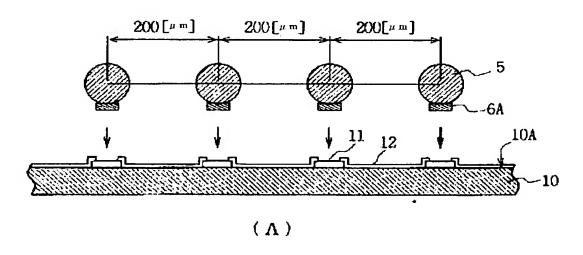


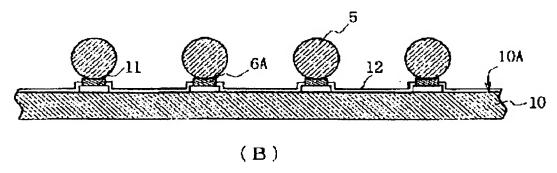


【図4】

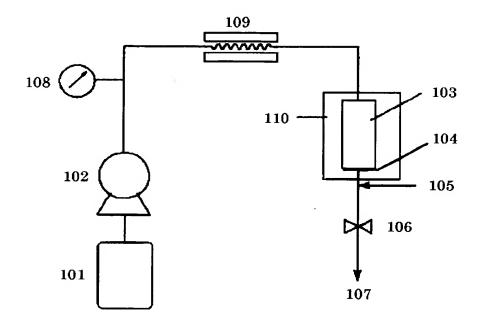


【図5】

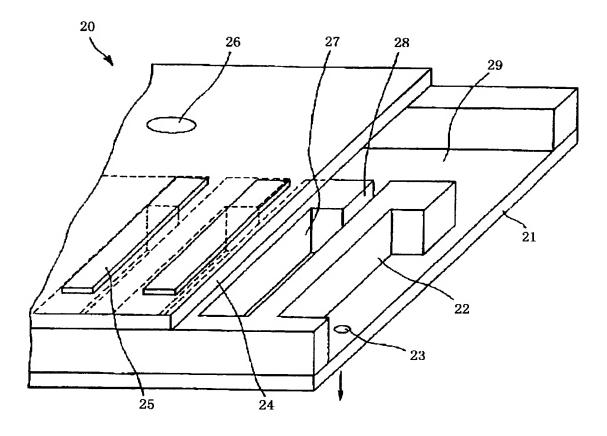




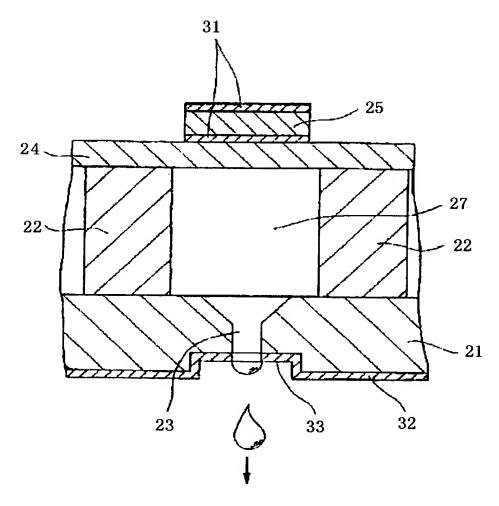
【図6】



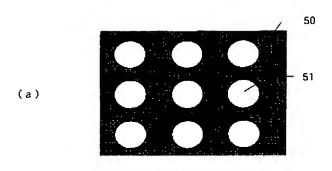
【図7】

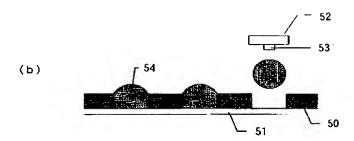




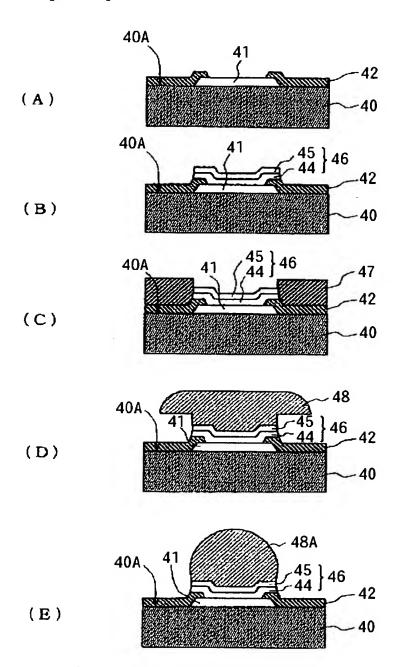


【図9】

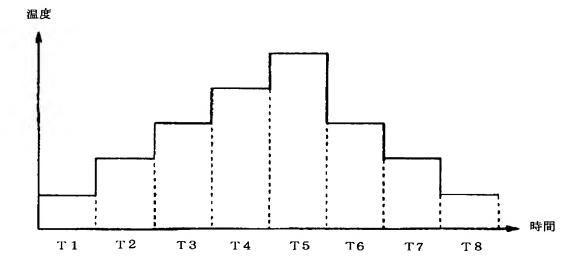




【図10】

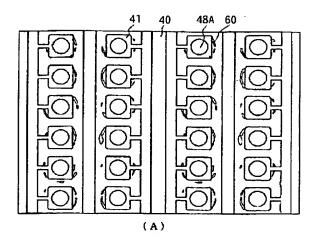


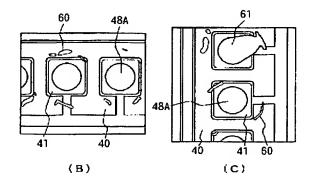
【図11】



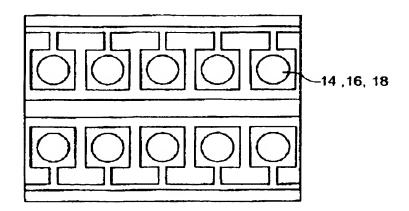
	ホットプレート	赤外ヒータ	加熱時間
第1ゾーン	100°C	150°C	30秒
第2ソーン	150°C	250°C	40秒
第3ソーン	250℃	350°C	50秒
第4ソーン	350℃	400°C	40秒
第5ゾーン	200°	350°	40秒
鎮らゾーン	100°C	2500	6016

【図12】

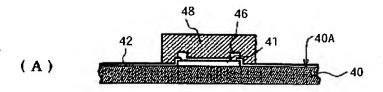


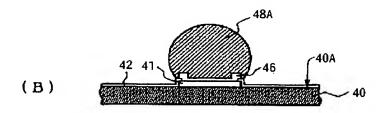


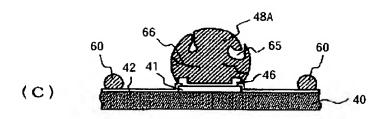
【図13】



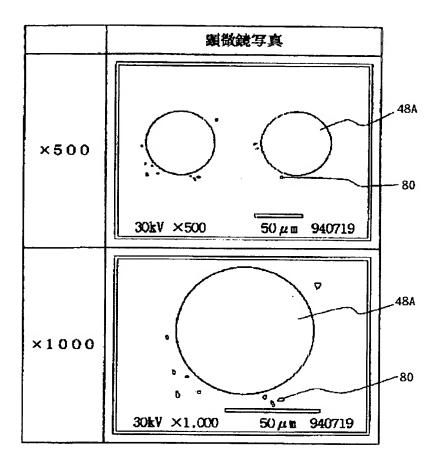
【図14】



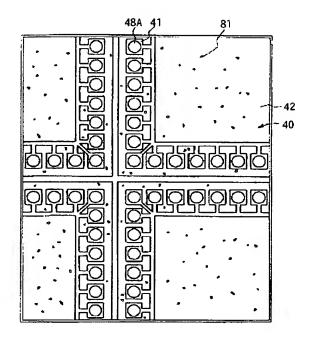




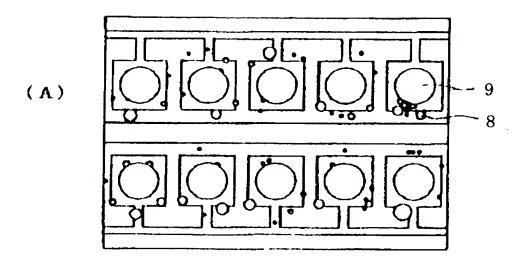
【図15】

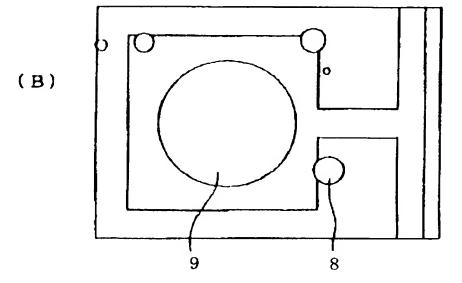


【図16】



【図17】







【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、かかる実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、第 1に、バンプの形成工程における作業工程・作業時間を大幅に短縮し、ファイン ピッチに配列された高信頼性のハンダバンプを低コストで形成でき、歩留まりを 大幅に改善し得るインクジェット方式によるバンプ形成方法、バンプ形成用イン ク組成物、ハンダボール転写シートおよび半導体装置を提供することにある。

また別の目的は、バンプの大きさとして、これまでの数十 μ mから、数 μ m(十分の一)、コンマ数 μ m(百分の一)以下の大きさのバンプ形成も可能とし得、半導体チップの一層の小型化を可能とし得るインクジェット方式によるバンプ形成方法、バンプ形成用インク組成物、ハンダボール転写シートおよび半導体装置を提供することにある。

またさらに別の目的は、はんだバンプに期待される機能を充分に満足して、バンプの形成工程における作業時間を大幅に短縮でき、しかも従来形成が不可能であった小さな径のはんだバンプを形成する方法、およびそれに用いる導電性接着層形成用インク組成物を提供することである。

【解決手段】 バンプ形成対象物表面の複数のバンプ形成位置にそれぞれバンプを形成するバンプ形成方法にて、基材の一面に、前記バンプ形成対象物の各前記バンプ形成位置にそれぞれ対応させてハンダボールを配置する第1の工程と、インクジェット方式により前記バンプ形成対象物の各前記バンプ形成位置上に導電性接着剤を供給する第2の工程と、各前記ハンダボールとそれぞれ対応する前記バンプ形成位置とを前記導電性接着剤を介して当接させるように前記基材と前記バンプ形成位置とを前記導電性接着剤を介して当接させるように前記基材と前記バンプ形成位置とを位置決めする第3の工程と、前記導電性接着剤を固化させることにより、各前記ハンダボールをそれぞれ対応する前記バンプ形成位置に固着させる第4の工程と、前記バンプ形成対象物の各前記バンプ形成位置にそれぞれ固着させ得られたバンプから、前記基材を引き離す第5の工程とを備えることを特徴とするバンプ形成方法により形成されたバンプ径30μm以下であることを特徴とする半導体素子。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号

[000006747]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月24日

変更理田」 住 所

新規登録

氏 名

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

株式会社リコー

2. 変更年月日

2002年 5月17日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名

株式会社リコー